This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fisch
Basel
Rötimeyerstr. 22

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXLIX.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1869.

Chemistry Lib.

QD 1
J8
V.149-150
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des CXLIX. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber Naphtalin; von Carl Graebe	1
Ueber die Carbylamine; von A. Gautier	29
Ueber Rhoeadin und Rhoeagenin; von O. Hesse	35
Ueber einen neuen, mit dem Caprylalkohol isomeren Alkohol; von P. de Clermont	38
Untersuchungen über die Aether; von J. A. Wanklyn	43
Eine neue Methode der Brodbereitung; von Justus v. Liebig	49
Ueber den Kaligehalt der Asche einiger Holzpflanzen in Australien; von Ferd. von Müller	62
Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle:	
31) Ueber phosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniak; von R. A. Metzner, Stud. pharm.	66
32) Ueber Verbindungen der Sulphate des Cadmiums und Zinks mit Ammoniak; von G. Müller, Stud. pharm.	70
33) Ueber die Constitution der Triglycolamidsäure; von W. Heintz	75
34) Ueber basische Verbindungen des Zinkoxyds mit Chromsäure; von H. Philippona und J. Prüfsen, Stud. pharm.	92
Ueber das Siliciumjodid und das Siliciumjodoform; von C. Friedel	96

M644339

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald :

56) Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür; von R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber 101

57) Ueber das Verhalten des Chondrins beim Kochen mit Schwefelsäure und Barytwasser; von Robert Otto 119

Ueber den Chlorschwefelsäureäther; von Th. v. Purgold . . . 124

Ueber die Darstellung des Urans; von E. Peligot 128

Zweites Heft.

Ueber Isomerieen der aromatischen Säuren :

III. Ueberführung der Benzoësäure in Anthranilsäure und Salicylsäure; von H. Hübner und A. Petermann 129

Ueber die Vertretbarkeit der Amidogruppe durch Wasserstoff; von Denselben 148

Ueber Trichlorphenol und Dichlorchinon; von August Faust . 149

Ueber das Isopropylcarbylamin und das Isopropylamin; von A. Gautier 155

Ueber das specifische Gewicht und den Siedepunkt des Chromoxychlorids; von T. E. Thorpe 161

Aschenbestandtheile eines kranken Orangenbaumes (Citrus Aurantium); von Demselben 163

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald :

58) Ueber Sulfobenzid und zwei isomere Bichlorsulfobenzide; von Robert Otto und Alfred Gruber . . . 174

59) Ueber die Gänsegalle und die Chenotaurocholsäure; von Robert Otto 185

Ueber den Fluorgehalt des menschlichen Gehirns; von E. N. Horsford 202

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Zürich :

X. Ueber die Beta-Oxybuttersäure; von Johannes Wislicenus 205

XI. Synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$; von Demselben . . . 215

Seite

1. Synthese der Adipinsäure 220
2. Neue Synthese der Bernsteinsäure; von Dr. A. Noeldecke 224

XII. Ueber eine neue Ketonsäure, die Acetylopropionsäure; von Dr. A. Noeldecke 228

XIII. Ueber die Einwirkung von Chloracetyl auf Zuckersäureäther und Zuckersäure; von Dr. A. Baltzer 237

Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. Jul. Duvernoy „über die Pimarsäure und ihre Modificationen"; von Dr. Rich. J. Maly 244

Ueber die Producte der trockenen Destillation der sulfobenzolsauren Salze; von J. Stenhouse 247

Eine Bemerkung zu Kraut's dritter Mittheilung über das Atropin; von W. Lossen 255

Drittes Heft.

Constitution der Phenakonsäure und Ueberführung von Benzol in Weinsäure; von L. Carius 257

Ueber einige Varietäten der Orseille-Flechte und daraus erhaltene Producte; von J. Stenhouse 288

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle:

35) Ueber einige Derivate der Nitrile: Darstellung nitrirter und amidirter Nitrile, Einwirkung von Wasser, von Brom- und Jodwasserstoff; von C. Engler . 297

36) Ueber das Kyaphenin; von Demselben 310

Ueber die Producte der Oxydation der Carbylamine; von A. Gautier 311

Ueber die Existenz des normalen Propylalkohols; von Rudolph Fittig 318

Ueber das Propylbenzol und Propyltoluol; von Rud. Fittig, C. Schaeffer und J. König 324

Ueber die Bildung der Homologen des Benzins durch die gegenseitige Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe im freien Zustand; von M. Berthelot 338

Seite

Untersuchung des ungarischen Waizens und Waizenmehls; von O. Dempwolf 343

Ueber die latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks; von C. Marignac 351

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Prof. Reichardt in Jena:

Ueber die Gummisäure und deren Verbindungen; von Dr. G. Felsko aus Riga 356

Ueber das zweifach-gechlorte Aldehyd; von E. Paterno . . . 371

Ueber einige Thatsachen zur Vervollständigung der Kenntniss der Körper der Stilbilreihe; von N. Zinin 374

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIX. Bandes erstes Heft.

Ueber Naphtalin;

von Carl Graebe.

I. Naphtochinone.

Ueber die Constitution der vom Naphtalin sich herleitenden sauerstoffhaltigen Derivate, welche noch zehn Atome Kohlenstoff enthalten und den Character von Säuren besitzen, war die Chemie bisher vollkommen im Unklaren geblieben. Für die Beurtheilung der Lagerung der Atome im Naphtalin ist es nun unbedingt von der gröfsten Wichtigkeit, zu entscheiden, ob diese Verbindungen wahre Säuren sind, d. h. ob sie eine Carboxylgruppe enthalten, oder nicht. Denn das Vorhandensein der letzteren würde zur Annahme einer Methylgruppe im Naphtalin führen.

Wir kennen drei Verbindungen, welche hier in Betracht zu ziehen sind: die Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_5ClO_3$ und die Perchloroxynaphtalinsäure $C_{10}HCl_5O_3$ von Laurent, ferner die Säure $C_{10}H_6O_3$ *) von Martius und Griefs. Die physikalischen Eigenschaften dieser Säuren und der Chloride der beiden ersten, des Chloroxynaphtalinchlorürs $C_{10}H_4Cl_2O_2$ und des Perchloroxynaphtalinchlorürs $C_{10}Cl_6O_2$,

*) Diese Annalen CXXXIV, 375.

machten mir es sehr wahrscheinlich, dafs sie chinonartige Verbindungen seien.

Eine ausführliche experimentelle Untersuchung hat diese Vermuthung in jeder Beziehung bestätigt. Wie aus den im Folgenden mitgetheilten Thatsachen hervorgeht, deriviren die genannten Verbindungen von dem Chinon des Naphtalins, dem ich den Namen *Naphtochinon* gebe. Letzteres leite ich vom Naphtalin ab wie das Chinon vom Benzol, d. h. durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch die zweiwerthige Gruppe $(O_2)''$.

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$ Chinon. $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$ Naphtochinon.

Die beiden Säurechloride entsprechen den gechlorten Chinonen.

$C_{10}H_4Cl_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$ Chloroxynaphtalinchlorid, Bichlornaphtochinon.

$C_{10}Cl_6\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle$ Perchloroxynaphtalinchlorid, Perchlornaphtochinon.

Von diesen leiten sich durch Vertretung eines Chloratoms durch Hydroxyl die Laurent'schen Säuren ab:

$C_{10}H_4Cl\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\OH\end{matrix}\right.$ Chloroxynaphtalinsäure, Chloroxynaphtochinon.

$C_{10}Cl_5\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\OH\end{matrix}\right.$ Perchloroxynaphtalinsäure, Pentachloroxynaphtochinon.

Sie entsprechen daher der Chloranilsäure $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\(OH)_2\end{matrix}\right.$, welche unter denselben Bedingungen aus Tetrachlorchinon entsteht, wie diese aus den gechlorten Naphtochinonen. Die Säure von Martius und Griefs reiht sich ihnen an und ist als

$C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}(O_2)''\\OH\end{matrix}\right.$ Oxynaphtochinon

aufzufassen.

In dieser Abhandlung werde ich nur die Resultate mittheilen, welche die gechlorten Naphtochinone und ihre Derivate betreffen, behalte mir aber vor, in einer folgenden das Oxy-

naphtochinon und seine interessante Bildungsweise genauer zu besprechen. Es sollen nun zuerst die vorher aufgestellten Formeln begründet werden. Am Schlufs werde ich mich dann zu dem, wie ich glaube, wichtigsten Ergebnifs meiner Untersuchung: zur Herleitung derjenigen Ansicht über die Lagerung der Atome im Naphtalin, die ich schon in einer vorläufigen Notiz *) mitgetheilt habe, wenden.

1. *Bichlornaphtochinon* $C_{10}H_4Cl_2(O_2)''$.

Laurent hat diese Verbindung, welche er oxide de chloroxénaphtose nannte, durch Behandeln des Chlornaphtalinbichlorürs mit Salpetersäure dargestellt. Sie läfst sich aber nach dieser Methode nur sehr schwierig gewinnen und von fremden Beimengungen befreien. Um das Bichlornaphtochinon als Ausgangspunkt für eine Untersuchung wählen zu können, war es daher vor Allem nothwendig, ein besseres Darstellungsverfahren aufzusuchen. Hierbei wurde ich wesentlich durch den Umstand unterstützt, dafs es Martius gelungen ist, ein Derivat des Naphtylalkohols, den Binitronaphtylalkohol, in die Technik einzuführen und dadurch leicht in grofser Menge zugänglich zu machen. Das im Handel unter dem Namen Naphtalingelb vorkommende Natron- oder Kalksalz des Binitronaphtylalkohols ist ein ausgezeichnetes Material zur Gewinnung des Bichlornaphtochinons. Man verfährt dabei genau wie bei der Darstellung von Chloranil aus Phenol.

Ein Gemenge von Naphtalingelb mit dem drei- bis vierfachen Gewichte chlorsaurem Kali wird in rohe Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist und sich in einer Porcellanschale befindet, nach und nach eingetragen. Durch gelindes Erwärmen wird die Reaction unterstützt und, nachdem alles Naphtalingelb hineingegeben ist,

*) Zeitschrift für Chemie 1868, S. 114.

fügt man noch so lange portionenweise chlorsaures Kali hinzu, bis das zuerst entstehende gelbrothe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt hat. Diese werden abfiltrirt, mit heifsem Wasser *) ausgewaschen und durch Behandeln mit kaltem Alkohol von öligen Beimengungen befreit. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol erhält man beim Erkalten schöne goldgelbe Nadeln, seltener Blättchen. Die Krystalle sind wasserfrei.

0,2448 Grm. gaben 0,4178 CO_2 und 0,0415 H_2O.
0,2470 „ „ 0,4790 CO_2 „ 0,0433 H_2O.
0,1870 „ „ 0,2277 AgCl „ 0,0060 Ag.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_4Cl_2O_2$.

		Berechnet		Gefunden	
C_{10}	120	52,86	52,56	52,89
H_4	4	1,78	1,88	1,95
Cl_2	71	31,27	31,19	—
O_2	32	14,09	—	—
	227	100,00		

*) Aus dem Waschwasser scheiden sich beim Erkalten farblose oder schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, die aus einem Gemenge von Phtalsäure und gechlorten Phtalsäuren bestehen. Ich habe durch Umkrystallisiren eine geringe Menge chlorfreie Säure isoliren können, mit allen characteristischen Eigenschaften der Phtalsäure. Folgende Analysen der Hauptportion zeigen, dafs sich Gemenge gechlorter Phtalsäuren gebildet hatten, welche sich von der Phtalsäure in Bezug auf physikalische Eigenschaften nur durch höheren Schmelzpunkt unterschieden, den ich aber auch nicht constant fand.

0,2185 Grm. Säure, deren Anhydrid bei 143° C. schmolz, gaben 0,3223 CO_2 und 0,0376 H_2O.
0,2512 Grm. gaben 0,3776 CO_2 und 0,0435 H_2O.
0,2006 „ „ 0,3236 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_8H_4Cl_2O_4$	$C_8H_3Cl_2O_4$		
C	43,9	37,8	40,9	40,23
H	1,8	1,2	1,9	1,9
Cl	32,8	37,8	39,90	—

Die erhaltene Verbindung löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, und ziemlich reichlich in heifsem Alkohol. Kalte Natronlauge greift sie nur langsam an; in kochender löst sie sich leicht mit carmoisinrother Farbe, indem chloroxynaphtalinsaures Natron entsteht. Sie schmilzt *) bei 189° C., beginnt aber schon unterhalb des Schmelzpunktes in langen gelben Nadeln, zuweilen auch in Blättchen zu sublimiren. Durch Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht wird sie beim Kochen langsam in Phtalsäure verwandelt.

Sie gleicht mithin in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften den gechlorten Chinonen aufs Vollständigste. Wie aus dem Verhalten gegen reducirende Substanzen, gegen Phosphorchlorid und gegen schwefligsaure Salze hervorgeht, beweisen auch die chemischen Eigenschaften, dafs in ihr die Chinongruppe (O_2) anzunehmen ist und man sie, wie oben schon geschehen, als Bichlornaphtochinon aufzufassen hat.

2. *Verhalten des Bichlornaphtochinons gegen reducirende Substanzen.*

Unter dem Einfluss von Reductionsmitteln nimmt das Bichlornaphtochinon zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in *Bichlorbioxynaphtalin*, gerade so wie das Chinon in Hydrochinon :

$$C_{10}H_4Cl_2\begin{cases}O\\O\end{cases} + H_2 = C_{10}H_4Cl_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Bichlornaphtochinon — Bichlorbioxynaphtalin

*) Laurent hat den Schmelzpunkt des Chloroxynaphtalinchlorürs bei 98° gefunden, also viel niedriger als ich. Da aber seine Verbindung mit Alkalien behandelt Chloroxynaphtalinsäure liefert, welche mit der Säure, die aus dem eben beschriebenen Bichlornaphtochinon entsteht, identisch ist, und da seine Analysen um einige Procente von den theoretischen Zahlen abweichen, so glaube ich, dafs fremden Beimengungen der niedrigere Schmelzpunkt zuzuschreiben ist.

Durch schweflige Säure gelingt diese Reaction nur sehr schwierig; sie tritt erst beim Erhitzen auf 130 bis 140° in zugeschmolzenen Röhren ein. Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird das Bichlornaphtochinon sehr leicht reducirt, aber gleichzeitig wird auch ein Theil des Chlors durch Wasserstoff ersetzt. Folgende Analysen beweisen, dafs man durch längeres Behandeln das Chlor zum gröfsten Theil herausnehmen kann; bisher ist es mir aber noch nicht gelungen, ein vollkommen chlorfreies Reductionsproduct darzustellen.

1. 0,1785 Grm. gaben 0,1975 AgCl.
2. 0,2292 „ „ 0,0469 „
3. 0,2488 „ „ 0,0560 „

	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2O_2$	Gefunden 1.	2.	3.
Cl	31,00	28,9	5,06	4,7

Durch Jodwasserstoffsäure kann man leicht das Bichlornaphtochinon in das Bichlorbioxynaphtalin überführen. Man erwärmt das erstere mit wässeriger Jodwasserstoffsäure und einem Stück gewöhnlichen Phosphor im Wasserbade, bis die gelben Krystalle sich in farblose verwandelt haben. Man sammelt dann die entstandene Hydroverbindung, die mit Phosphorkügelchen vermischt ist, auf einem Filter, wascht mit Wasser aus, löst darauf in Alkohol und filtrirt vom Phosphor ab. Beim Verdunsten des Alkohols, in dem das Bichlorbioxynaphtalin sehr löslich ist, oder durch Ausfällen mit Wasser erhält man farblose Säulen. Diese färben sich, wenn sie in feuchtem Zustande dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt sind, sehr rasch röthlich und sind deshalb sehr schwer farblos zu erhalten. Durch Umkrystallisiren nehmen sie eine noch dunklere Färbung an.

0,2130 Grm. gaben 0,6142 CO_2 und 0,0556 H_2O.
0,2411 „ „ 0,3057 AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_6Cl_2O_2$		Gefunden
C_{10}	120	52,40	52,65
H_6	6	2,62	2,90
Cl_2	71	31,00	31,36
O_2	32	13,98	—
	229	100,00.	

In kaltem Wasser ist das Bichlorbioxynaphtalin unlöslich, und heifses Wasser löst nur sehr wenig. Beim Erkalten der kochend gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich in schwach röthlich gefärbten Nadeln aus. Alkohol und Aether lösen es sehr reichlich. Es schmilzt bei 135 bis 140°. Genauer läfst sich der Schmelzpunkt nicht bestimmen, da das Bichlorbioxynaphtalin sich beim Erhitzen bräunt und zum Theil zersetzt. In Alkalien löst es sich mit grofser Leichtigkeit zu einer Anfangs farblosen Lösung, die an der Luft bald die Färbung der chloroxynaphtalinsauren Salze annimmt. Durch Eisenchlorid wird es wieder in die Verbindung vom Chinontypus, in das Bichlornaphtochinon, verwandelt.

Durch Einwirkung von Chloracetyl werden die beiden Wasserstoffatome der Hydroxyle durch Acetyl ersetzt und dadurch bewiesen, dafs die beschriebene Verbindung so aufgefafst werden mufs, wie ich es im Vorhergehenden gethan habe.

3. *Bichlorbiacetoxylnaphtalin* *) $C_{10}H_4Cl_2(O.C_2H_3O)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man eben so gut das durch den Sauerstoff der Luft roth gefärbte als das ganz reine Bichlorbioxynaphtalin verwenden. Erwärmt man es mit Chloracetyl kurze Zeit im Wasserbade, so entweicht beim Oeffnen der zugeschmolzenen Röhre Salzsäure, und in derselben sind farblose Säulen oder Nadeln ausgeschieden.

*) Acetoxyl = $(O.C_2H_3O)$.

Durch Waschen mit Wasser, Behandeln mit kalter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Bichlorbiacetoxylnaphtalin in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Sie schmelzen bei 236° und sublimiren in langen Säulen.

0,2578 Grm. gaben 0,5118 CO_2 und 0,0810 H_2O.
0,2020 „ „ 0,1758 AgCl und 0,0080 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	53,67	54,09
H_{10}	10	3,20	3,49
Cl_2	71	22,68	22,72
O_4	64	20,45	—
	313	100,00.	

In Wasser ist das Bichlorbiacetoxylnaphtalin unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich wenig, aber reichlich in heifsem Alkohol und Aether. Kalilauge greift es selbst beim Kochen nicht an. Durch Eisenchlorid wird es nicht oxydirt.

4. *Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bichlornaphtochinon.*

Beim Erwärmen von Bichlornaphtochinon und Phosphorchlorid in einem offenen Gefäfs sublimiren beide Körper, ohne auf einander einzuwirken. Es wurden deshalb 1 Mol. Bichlornaphtochinon und 2 Mol. Phosphorchlorid mit einer Beimengung von Phosphoroxychlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200° erhitzt, bis von den gelben Krystallen der ersten Verbindung nichts mehr wahrzunehmen war. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Salzsäure. Der Röhreninhalt, der zum Theil flüssig, zum Theil fest war, wurde durch Destillation von Phosphoroxychlorid befreit, dann mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Bei der nachherigen Destillation ging, nachdem die Temperatur über den Siedepunkt des Quecksilbers gestiegen war, ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage erstarrte. Durch

Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol wurden beim Erkalten farblose Nadeln erhalten. Dieselben haben, wie folgende Analysen beweisen, die Zusammensetzung des *Pentachlornaphtalins*, $C_{10}H_3Cl_5$.

0,2533 Grm. gaben 0,3753 CO_2 und 0,0246 H_2O.
0,2373 Grm. gaben 0,5555 AgCl und 0,0085 Ag.
0,2760 Grm. gaben 0,4057 CO_2 und 0,0290 H_2O.
0,2098 Grm. gaben 0,4925 AgCl und 0,0090 Ag.

	berechnet		gefunden	
C_{10}	120	39,93	40,33	40,10
H_3	3	1,00	1,08	1,17
Cl_5	177,5	59,07	58,82	59,31
	300,5	100,00.		

Das Pentachlornaphtalin löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Alkohol und leicht in Aether. Es schmilzt bei 168,5° C., läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln sublimiren; bei stärkerem Erhitzen destillirt es unverändert. Durch Alkalien wird es nicht angegriffen. Oxydirende Substanzen verwandeln es, wie weiter unten angegeben, in Tetrachlorphtalsäure.

Das Verhalten des Bichlornaphtochinons gegen Phosphorchlorid entspricht der Bildung von Perchlorbenzol aus Trichlorchinon:

$$C_{10}H_4Cl_2(O_2)'' + 2\,PCl_5 = C_{10}H_3Cl_5 + ClH + 2\,POCl_3.$$
$$C_6HCl_3(O_2)'' + 2\,PCl_5 = C_6Cl_6 + ClH + 2\,POCl_3.$$

In beiden Fällen wird die Gruppe (O_2) durch zwei Chloratome ersetzt; es tritt aber kein freies Chlor auf, wie beim Tetrachlorchinon, da dieses substituirend auf den im Molecul befindlichen Wasserstoff wirken kann.

5. *Bichlornaphtochinon und schwefligsaure Salze.*

Bichlornaphtochinon löst sich sowohl in neutralem wie in saurem schwefligsaurem Kali bei gelindem Erwärmen auf. Nach dem Erkalten krystallisirt aus der Lösung, wenn sie

sehr concentrirt war, ein Sulfosalz in grofsen Octaëdern, die meist etwas bräunlich oder gelblich gefärbt sind. Durch Umkrystallisiren aus Wasser werden sie farblos und frei von unorganischen Beimengungen erhalten. Da das so entstandene Sulfosalz durch Chlorbaryum in der Kälte nicht gefällt wird, so kann man mit Hülfe dieses Reagens leicht die Abwesenheit von schwefelsaurem oder schwefligsaurem Kali constatiren. Bei 100° verliert das Salz einen Theil seines Krystallwassers; etwas höher erhitzt tritt Zersetzung ein.

1,8311 Grm. verloren bei 100° 0,0630 H_2O.

Von dem bei 100° getrockneten Salze gaben :

0,2668 Grm. 0,2204 CO_2 und 0,0308 H_2O.

0,3881 Grm. 0,1890 SK_2O_4.

0,3628 Grm. 0,4640 $SBaO_4$.

0,2884 Grm. 0,2316 CO_2 und 0,0367 H_2O.

0,3231 Grm. 0,1559 SK_2O_4.

Diese Zahlen führen für das lufttrockene Salz zur Formel :

$$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_2\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Das bei 100° getrocknete Salz enthält noch ein Molecul Krystallwasser :

	berechnet		gefunden	
C_{10}	120	22,55	22,63	22,21
H_7	7	1,32	1,25	1,43
K_3	117	21,99	21,65	21,62
S_2	96	18,04	17,58	—
O_{12}	192	36,10	—	—
	532	100,00		
H_2O		6,27 pC.	3,44.	

Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich, in heifsem mehr wie in kaltem; Alkohol löst es nicht. Chlorbaryum bringt in der Kälte keine Fällung hervor; beim Kochen aber scheidet sich schwefelsaurer Baryt aus und die Lösung färbt sich gelb. Durch essigsaures Blei entsteht kein Niederschlag,

durch basisch-essigsaures Blei eine weifse, in Essigsäure leicht lösliche Fällung.

Die Bildung dieses Sulfosalzes aus Bichlornaphtochinon entspricht derjenigen des thiochronsauren Kali's aus Tetrachlorchinon, wie folgende Formeln zeigen :

$$C_6\begin{cases}(O_2)''\\Cl_2\end{cases} + 5\,H(SO_3K) = C_6\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_4\end{cases} + 4\,HCl$$

Tetrachlorchinon — Thiochronsaures Kali.

$$C_{10}H_4\begin{cases}(O_2)''\\Cl_2\end{cases} + 3\,H(SO_3K) = C_{10}H_4\begin{cases}OH\\O(SO_3K)\\(SO_3K)_2\end{cases} + 2\,HCl$$

Bichlornaphtochinon.

In beiden Fällen werden alle Chloratome durch den Rest (SO_3K) ersetzt und gleichzeitig addirt sich noch ein Molecul saures schwefelsaures Kali zu den Chinonsauerstoffen hinzu, wodurch das Hydroxyl und die Gruppe ($O.SO_3K$) gebildet werden.

Durch Kalilauge wird das Sulfosalz $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(OSO_3K)\\(SO_3K)_2\end{cases}$ in oxynaphtochinonsulfosaures Kali verwandelt, indem durch Abspalten von saurem schwefligsaurem Kali die Chinongruppe regenerirt wird und indem an Stelle einer Gruppe (SO_3K) der Atomcomplex (OK) tritt. Diese Reaction entspricht vollkommen der Bildung der Euthiochronsäure aus Thiochronsäure :

$$C_6\begin{cases}OH\\OSO_3K)\\(SO_3K)_4\end{cases} + 2\,KOH = C_6\begin{cases}O_2\\(OK)_2\\(SO_3K)_2\end{cases} + 3\,(HSO_3K)$$

Thiochronsaures Kali — Euthiochronsaures Kali.

$$C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(OSO_3K)\\(SO_3K)_2\end{cases} + KOH = C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\OK\\SO_3K\end{cases} + 2\,(HSO_3K)$$

Oxynaphtochinonsulfosaures Kali.

Das *Natronsalz* $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\OSO_3Na\\(SO_3Na)_2\end{cases} + 3\,H_2O$ erhält man durch Eintragen von Bichlornaphtochinon in eine erwärmte Lösung

von saurem oder neutralem schwefligsaurem Natron. Es läfst sich aber schwieriger darstellen, da es in Wasser leichter löslich ist und weniger gut krystallisirt wie das Kalisalz. Man erhält es in undeutlich ausgebildeten harten Tafeln. Ich habe nur das lufttrockene Salz analysirt, da es sich beim Erhitzen noch leichter zersetzt, wie das Kalisalz.

0,5915 Grm. gaben 0,2372 SNa_2O_4.

0,3455 Grm. gaben 0,2893 CO_2 und 0,0700 H_2O.

0,1555 Grm. gaben 0,2240 $SBaO_4$.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\OSO_2Na\\(SO_2Na)_2\end{cases} + 3\,H_2O$.

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	23,08	23,59
H_{11}	11	2,11	2,37
Na_3	69	13,27	13,00
S_3	96	18,46	19,41
O_{13}	224	43,08	—
	520	100,00.	

In Bezug auf Bildung und Verhalten gegen chemische Agentien stimmt das Natronsalz vollkommen mit dem Kalisalz überein.

6. *Oxynaphtochinonsulfosäure* $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\SO_2H\\(O_2)''\end{cases}$.

Wie schon angeführt, entsteht das Kalisalz der Oxynaphtochinonsulfosäure auf Zusatz von Kalilauge zu dem vorher beschriebenen Sulfosalz. Der so erhaltene gelbrothe Niederschlag ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser schwer von der überschüssigen Kalilauge und dem gleichzeitig entstehenden schwefligsauren Kali zu befreien. Ich habe deshalb, trotzdem ich ziemlich grofse Mengen des farblosen Sulfosalzes angewendet hatte, nur wenig vollkommen reine Substanz erhalten.

0,2015 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,2630 CO_2 und 0,0295 H_2O.

0,2336 Grm. gaben 0,1211 K_2SO_4.
0,3084 Grm. gaben 0,1615 K_2SO_4.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\SO_3K\\O_2\end{cases}$.

	berechnet		gefunden	
C_{10}	120	36,8	35,7	—
H_4	4	1,2	1,7	—
K_2	78	23,7	23,3	23,5
S	32	9,7	—	—
O_6	96	29,1	—	—
	330	100,0.		

Das oxynaphtochinonsulfosaure Kali ist in reinem Wasser sehr leicht löslich, wenig in stark alkalischer Flüssigkeit und unlöslich in Alkohol. Beim Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung erhält man es in gelbrothen Krystallen, die unter dem Mikroscope als feine, meist sichelförmig gebogene Nadeln erscheinen. Chlorbaryum bringt in der Lösung des Barytsalzes eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Fällung hervor. Der durch Chlorcalcium entstehende Niederschlag ist gleichfalls gelb gefärbt, aber in Wasser löslicher als der vorhergehende. Essigsaures Blei erzeugt einen gelben Niederschlag, der sich nicht in Wasser löst.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Oxynaphtochinonsulfosäure eben so wie die Euthiochronsäure in die farblose Hydroverbindung übergeführt.

7. *Chloroxynaphtalinsäure* $C_{10}H_4\begin{cases}OH\\(O_2)''\\Cl\end{cases}$.

Die von Laurent zuerst durch Behandeln des Chlornaphtalinbichlorürs mit Salpetersäure dargestellte Chloroxynaphtalinsäure ist von Casthelaz in Paris käuflich zu beziehen und wird in dessen Fabrik nach dem Verfahren von P. und E. Depouilly dargestellt. Letzteres unterscheidet sich, wie bekannt, von dem Laurent'schen nur durch die

Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure an Stelle von Chlorgas. Durch folgende Chlorbestimmungen habe ich mich von der Reinheit der käuflichen Säure, welche in Bezug auf physikalische Eigenschaften genau mit Laurent's Angaben übereinstimmte, überzeugt.

1. 0,1715 Grm. gaben 0,1094 AgCl.
2. 0,1900 „ „ 0,1307 „

	berechnet	gefunden 1.	2.
Cl	17,5	17,23	17,02.

Die Chloroxynaphtalinsäure bildet sich auch, wie schon oben angegeben, durch Einwirkung von Alkalien auf Bichlornaphtochinon. Am Besten übergiefst man das letztere mit etwas Alkohol und giebt concentrirte Kalilauge hinzu. Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Brei von kirschrothen Nadeln. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Chloroxynaphtalinsäure als gelber Niederschlag aus. Die so erhaltene Säure gleicht der von Casthelaz bezogenen auf's Genaueste; sie schmilzt wie diese etwas über 200°.

0,2891 Grm. gaben 0,5046 CO_2 und 0,0535 H_2O.

	berechnet	gefunden
C	57,5	57,6
H	2,4	2,5.

Ich habe, um die Identität der nach den beiden Methoden gewonnenen Säuren ganz sicher festzustellen, mehrere Salze derselben verglichen und keine Verschiedenheit auffinden können.

Chloroxynaphtalinsaures Kali erhielt ich in beiden Fällen in denselben kirschrothen Nadeln, die in heifsem Wasser leicht, wenig in kaltem löslich sind.

Chloroxynaphtalinsaurer Baryt fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu dem chloroxynaphtalinsauren Ammoniak als gelber krystallinischer Niederschlag, der aus feinen mikroscopischen Nadeln besteht. Aus Wasser umkrystallisirt er-

hält man ihn beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung in ziemlich langen, seideglänzenden, gelben, feinen Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Wasser. Bei 100° verliert er, wie schon **Laurent** fand, sein Krystallwasser.

0,2570 Grm. verloren bei 100° 0,0155 H_2O und gaben dann 0,1024 $BaSO_4$.

0,2004 Grm. bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0836 $BaSO_4$.

	berechnet für $[C_{10}H_4Cl(O_2)''O]Ba$	gefunden	
Ba	24,8	24,9	24,7
H_2O	6,0	6,0	—

Chloroxynaphtalinsaures Calcium, auf dieselbe Art wie das Barytsalz dargestellt, wird wie das letztere in gelben Nadeln erhalten, unterscheidet sich aber von demselben durch gröfsere Löslichkeit in Wasser.

Die durch Zusatz von essigsaurem *Blei* und von salpetersaurem *Silber* zu den Lösungen der Ammoniaksalze der nach beiden Methoden dargestellten Säuren erzeugten kirschrothen Niederschläge waren in Nichts von einander zu unterscheiden.

8. *Verhalten gegen Phosphorchlorid.*

Chloroxynaphtalinsäure in einer zugeschmolzenen Röhre mit 3 Mol. PCl_5 erhitzt, liefert Pentachlornaphtalin, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Das Pentachlornaphtalin stimmt in jeder Beziehung mit dem früher beschriebenen überein. Es schmilzt bei 168°,5 C. und liefert bei der Oxydation Tetrachlorphtalsäure.

0,2360 Grm. gaben 0,5632 AgCl.

	berechnet	gefunden
Cl	58,7	59,0.

Diese Reaction entspricht der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bichlornaphtochinon, von der sie sich nur dadurch

unterscheidet, dafs auch die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wird.

$$C_{10}H_4\begin{cases}Cl\\OH\\O_2\end{cases} + 3\,PCl_5 = C_{10}H_4Cl_2 + 3\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

9. *Verhalten gegen reducirende Substanzen.*

Wie die Chloranilsäure läfst sich die Chloroxynaphtalinsäure durch nascirenden Wasserstoff oder durch Jodwasserstoffsäure reduciren. Behandelt man sie in wässeriger oder alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, so verschwindet, wie schon Strecker beobachtet hat, nach und nach die rothe Färbung des chloroxynaphtalinsauren Natrons, und man erhält endlich nach lange fortgesetzter Behandlung eine farblose Flüssigkeit, die unter dem Einfluſs des atmosphärischen Sauerstoffs sich sehr rasch wieder roth färbt. Es gelang mir nicht, die entstandene Hydroverbindung in reinem Zustande zu erhalten. Auch beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Zinn und Salzsäure war ich nicht glücklicher. Das entstandene Reductionsproduct verwandelte sich entweder zu rasch wieder in Chloroxynaphtalinsäure, oder ich bekam schmierige braune Massen. Bei einigen Versuchen erhielt ich zwar farblose Krystalle, aber in so geringer Menge, dafs ich sie nicht genauer untersuchen konnte. Ich mufs mich daher begnügen zu constatiren, dafs sich die Chloroxynaphtalinsäure durch Reduction in einen farblosen Körper verwandeln läfst, der leicht wieder rückwärts in Chloroxynaphtalinsäure übergeht.

10. *Erhitzen von Chloroxynaphtalinsäure mit Natronkalk.*

Erwärmt man Chloroxynaphtalinsäure, die mit Natronkalk gemengt ist, in einer Verbrennungsröhre bis zur Rothgluht, so destillirt eine Flüssigkeit, welche sich durch Siedepunkt und die übrigen physikalischen Eigenschaften als Benzol zu

erkennen giebt. Vermuthlich entsteht hierbei zuerst Phtalsäure, welche dann das bekannte Zerfallen in Benzol und Kohlensäure erleidet. Durch das Verhalten der chloroxynaphtalinsauren Salze beim Erhitzen für sich wird dieſs sehr wahrscheinlich gemacht.

11. *Bildung von Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen chloroxynaphtalinsaurer Salze.*

Laurent hat schon beobachtet, dafs beim Erhitzen von chloroxynaphtalinsaurem Kali eine krystallisirte Verbindung erhalten wird. Ich habe diesen Versuch sowohl mit dem Kali- als dem Barytsalz wiederholt. Beim Glühen derselben in einem Verbrennungsrohr setzten sich in dem vorderen, kalt gehaltenen Theile der Röhre lange Säulen ab, die bei 129° schmolzen. In der Röhre blieb Kohle und Chlorkalium resp. Chlorbaryum zurück.

Das Sublimat gab bei der Analyse Zahlen, die zur Formel des Phtalsäureanhydrids führen.

0,2450 Grm. gaben 0,5826 CO_2 und 0,0642 H_2O.

	berechnet	gefunden
C	64,9	64,8
H	2,7	2,9.

Man kann diese Bildung von Phtalsäureanhydrid durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$C_{10}H_4\begin{cases}Cl\\OK\\(O_2)''\end{cases} = C_6H_4(CO)_2O + KCl + C_2.$$

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Resultate werden genügen, um die in der Einleitung meiner Untersuchung aufgestellten Formeln für Bichlornaphtachinon und die Chloroxynaphtalinsäure zu rechtfertigen. Ferner findet durch

dieselben auch die für die chlorreicheren Verbindungen, für die Perchloroxynaphtalinsäure und ihr Chlorid angenommene Structur ihre hinreichende Begründung, ohne dafs weitere experimentelle Belege nöthig wären.

II. Tetrachlorphtalsäure.

Pentachlornaphtalin ist aufserordentlich beständig gegen Oxydationsmittel und wird von denselben viel schwieriger angegriffen wie das Naphtalin. Chromsaures Kali und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, veränderten es selbst bei tagelangem Erhitzen nicht; eben so wenig wurde es durch kochende Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht oxydirt. Rauchende Salpetersäure verwandelte es dagegen nach und nach in eine chlorhaltige Säure. Diese bildet sich leichter durch Erhitzen des Pentachlornaphtalins mit Salpetersäure von 1,15 bis 1,2 spec. Gewicht in einer zugeschmolzenen Röhre auf 180 bis 200°, bis das Pentachlornaphtalin sich in Krystallblättchen verwandelt hat. Beim Oeffnen der Röhre entweicht unter heftigem Druck ein Gemenge von Kohlensäure und Stickoxyd. Die in der Röhre ausgeschiedene Säure habe ich durch Umkrystallisiren aus Wasser gewöhnlich sofort farblos erhalten. Ist sie noch etwas gelblich gefärbt, so kann sie durch Sublimation leicht gereinigt werden, wobei sie in das Anhydrid übergeht, welches durch Kochen mit Wasser sich in die Säure zurückverwandelt. Eine geringere Menge Säure erhält man noch durch Eindampfen der zur Oxydation benutzten Salpetersäure.

0,2525 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,8826 CO_2 u. 0,0198 H_2O.

0,2778 „ „ „ „ „ 0,5281 AgCl.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_8Cl_4H_2O_4$:

	berechnet		gefunden
C_8	96	31,58	31,77
H_2	2	0,66	0,87
Cl_4	142	46,71	47,02
O_4	64	21,05	—
	304	100,00.	

Die Säure hat also die Zusammensetzung der Tetrachlorphtalsäure und gleicht der Phtalsäure in ihrem Aussehen und ihrem Verhalten (Anhydridbildung) so vollkommen, dafs sie sich unzweifelhaft von dieser und nicht von der Terephtalsäure oder der Isophtalsäure herleitet. Sie reagirt stark sauer, löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser. Beim raschen Erkalten der heifs gesättigten Lösung scheidet sie sich in farblosen Blättchen aus; bei langsamem Krystallisiren erhält man sie in harten dicken Tafeln. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 250° und verwandelt sich dabei unter Wasserverlust in das Anhydrid.

Wie bei der Phtalsäure läfst sich diefs bei der geringen, zu einer Schmelzpunktsbestimmung nöthigen Menge sehr gut beobachten. Wenn die Säure einige Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten wurde und keine Wasserbläschen mehr entweichen, findet man, dafs der Schmelzpunkt dann bei 245° liegt, bei welcher Temperatur das Anhydrid schmilzt.

Tetrachlorphtalsaures Ammonium entsteht durch Auflösen der Säure in Ammoniak. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und geht durch Verdunsten über Schwefelsäure in das saure Salz, welches in Blättchen krystallisirt, über.

Tetrachlorphtalsaures Blei fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei zu der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes als weifses krystallinisches Pulver. In Wasser ist es unlöslich und in Essigsäure schwer löslich.

Tetrachlorphtalsaures Silber $C_8Cl_4Ag_2O_4$, wird durch Vermischen der Lösungen von tetrachlorphtalsaurem Ammonium mit salpetersaurem Silber als weifser Niederschlag erhalten, der aus mikroscopischen Nadeln besteht. In Wasser ist das Salz leicht löslich; in kochendem nur sehr wenig mehr wie in kaltem. Es krystallisirt wasserfrei. Gegen die Einwirkung des Lichts ist es vollkommen beständig.

0,2262 Grm. gaben 0,1246 AgCl.

	berechnet	gefunden
Cl	41,69	41,46.

Das *Tetrachlorphtalsäureanhydrid* $C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O$, dessen Bildung schon besprochen wurde, gleicht dem Phtalsäureanhydrid in jeder Beziehung. Durch Sublimation erhält man es in langen farblosen glänzenden Prismen oder federartig vereinigten Nadeln. Es schmilzt bei 245° C. In kaltem Wasser löst es sich nicht, in kochendem langsam unter Verwandlung in Tetrachlorphtalsäure. Aether löst es schwierig ohne es zu verändern. Alkalische Lösungen führen es rasch in tetrachlorphtalsaure Salze über.

0,2053 Grm. gaben 0,2540 CO_2 und 0,0049 H_2O.

0,1680 „ „ 0,3402 AgCl.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_8Cl_4O_3$:

	berechnet		gefunden	
C_8	96	33,57	33,76	—
Cl_4	142	49,65	(H = 0,26)	50,09
O_3	48	16,78	—	—
	286	100,00.		

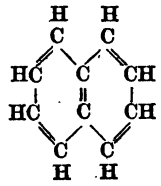
III. Ueber die Constitution des Naphtalins.

Die mitgetheilten experimentellen Thatsachen machen es möglich, die Frage nach der Lagerung der Atome im

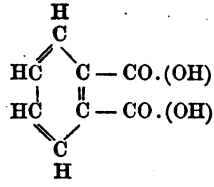
Naphtalin zu entscheiden, wenn man, wie ich es thun werde, die Kekulé'sche Theorie der aromatischen Verbindungen der Betrachtung zu Grunde legt. Da aus dem Naphtalin durch Oxydation eine Benzolbicarbonsäure, die Phtalsäure, entsteht, so mufs dasselbe einen Benzolkern enthalten, in den zwei Kohlenstoffatome mit zwei Valenzen eingetreten sind, während vier Wasserstoffatome die übrigen vier Plätze ausfüllen. Mit diesen zwei Kohlenstoffatomen stehen die noch im Naphtalin enthaltenen zwei Atome Kohlenstoff in irgend welchem Zusammenhang und mit allen vier sind noch vier Atome Wasserstoff verbunden. Man kann daher dem Naphtalin die Formel $C_6H_4[C_4H_4]''$ beilegen, in welcher die sechs links geschriebenen Kohlenstoffatome den Benzolkern bilden. Diese Formel macht die Entstehung von Phtalsäure verständlich; sie zeigt, dafs, wenn von der Gruppe C_4H_4 nur zwei Carboxyle als Reste zurückbleiben, eine Benzolbicarbonsäure $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ erhalten wird.

Um nun den chemischen Bau des Naphtalins vollkommen klar zu legen, blieb noch übrig, die Structur der Gruppe C_4H_4 zu erforschen. Die bisher bekannten Thatsachen erlaubten es nicht, diese Aufgabe zu lösen; sie gestatten nur mit gröfserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit Vermuthungen über die Constitution des Naphtalins auszusprechen. Meine Untersuchung liefert den experimentellen Beweis für eine Ansicht, welcher Erlenmeyer*) zuerst durch eine Formel Ausdruck gegeben hat. Sie beweist, dafs das Naphtalin aus zwei Benzolkernen gebildet ist, die in der Art in einander geschachtelt sind, wie es folgende Formel zeigt:

*) Diese Annalen CXXXVII, 346.



Beide Benzolgruppen besitzen also zwei Kohlenstoffatome gemeinsam. Wird eine durch Oxydation in der Art zerstört, dafs zwei Kohlenstoffatome aus dem Molecul austreten, und die beiden anderen, welche mit dem zweiten Benzolkern in unmittelbarem Zusammenhange stehen, zwei Carboxyle liefern, so erhält man Phtalsäure:



Der Beweis für die Richtigkeit dieser Naphtalinconstitution ist nun am Einfachsten so zu führen, dafs man zeigt, es kann aus dem Naphtalin auf zweierlei Art Phtalsäure gebildet werden. Das eine Mal entsteht sie durch Zerstörung des einen, das zweite Mal durch Oxydation des anderen Benzolkerns. Mit dem Naphtalin selbst läfst sich dieser Versuch nicht ausführen, da man kein Mittel hat, die beiden Gruppen von einander zu unterscheiden. Man mufs erst in dem Einen andere Elemente an Stelle von Wasserstoff einführen und so es möglich machen, zu verfolgen, welcher Kern bei der Reaction angegriffen wird und welcher nicht.

Das Bichlornaphtachinon $C_{10}H_4Cl_2(O_2)''$ geht, wie oben angeführt, durch Oxydation in Phtalsäure über. Die beiden Chlor- und die beiden Sauerstoffatome sind mithin mit denjenigen vier Kohlenstoffatomen verbunden, welche der Oxydation unterliegen, weshalb man dem Bichlornaphtochinon die Formel

$C_6H_4[C_4Cl_2(O_2)'']$

beizulegen hat. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid werden die beiden Sauerstoffatome durch zwei Chloratome ersetzt und gleichzeitig eines von den vier Wasserstoffatomen durch Chlor substituirt. Das so erhaltene Pentachlornaphtalin hat daher die Zusammensetzung :

$C_6H_3Cl[C_4Cl_4]$.

Würden bei der Oxydation desselben die nämlichen Kohlenstoffatome angegriffen, wie beim Bichlornaphtochinon, so müfste Monochlorphtalsäure entstehen. Ich habe aber gezeigt, dafs hierbei Tetrachlorphtalsäure gebildet wird. Es treten also zwei von den links geschriebenen Kohlenstoffatomen aus dem Molecul heraus, während zwei andere die beiden Carboxyle liefern und die zwei letzten mit den vier rechts geschriebenen den Benzolkern der Tetrachlorphtalsäure bilden. Hiermit ist der Beweis geliefert, dafs im Naphtalin zwei Benzolkerne angenommen werden müssen, und man kann sich leicht überzeugen, dafs nur obige Structurformel dieser Bedingung entspricht. Das Gesagte wird durch folgende Formeln vielleicht noch besser verständlich werden; ich schreibe dabei der Kürze wegen, statt der obigen, ganz aufgelösten Formel, das Naphtalin folgendermafsen :

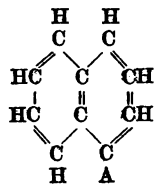
$C_4H_4(C_2)C_4H_4$.

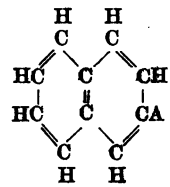
$C_4H_4(C_2)C_4Cl_2(O_2)''$	$C_4H_3Cl(C_2)C_4Cl_4$
Bichlornaphtochinon	Pentachlornaphtalin
$C_4H_4(CO_2H)_2$	$(CO_2H)_2C_4Cl_4$
Phtalsäure	Tetrachlorphtalsäure.

Die im Vorhergehenden, wie ich glaube, sehr wahrscheinlich gemachte Constitution des Naphtalins findet eine Stütze in allen Thatsachen, die über diesen Kohlenwasserstoff bekannt sind. Er verhält sich in Bezug auf Bildung und Eigenschaften seiner Substitutionsproducte vollkommen wie das Benzol. Auch in den Verbindungen, in denen alle Wasserstoffatome des Naphtalins durch andere Elemente er-

setzt sind, wie im Perchlornaphtalin und im Hexachlornaphtochinon, zeigen sich keine Erscheinungen, die darauf hindeuten, dafs im Naphtalin andere wie aromatische Wasserstoffatome vorkämen. Aus dem Naphtalin konnte durch Oxydation eben so wenig wie aus dem Benzol eine Säure erhalten werden, die sich zu demselben verhält wie die Benzoësäure zum Toluol. Keine andere Ansicht ist im Stande, eben so ungezwungen zu erklären, warum aus Nitronaphtalin, Amidonaphtalin, Binitronaphtalin und den Naphtochinonen keine substituirten Phtalsäuren, sondern Phtalsäure selbst entsteht. Derjenige Benzolkern, in den die Amido-, die Nitrogruppe oder Sauerstoff eingetreten ist, wird leichter angegriffen wie der andere. Es stimmt diefs mit dem Verhalten von Nitrobenzol, Anilin, Phenol und Chinon überein, die weniger energisch den Oxydationsmitteln widerstehen als das Benzol. Ferner ist auch in den Chloraddationsproducten durch Auflösen der doppelten Bindung diejenige Benzolgruppe, zu der sich die Chloratome addirt haben, oxydirbarer geworden als die andere, weshalb man die Verbindungen $C_{10}H_8Cl_4$ und $C_{10}H_7Cl_5$ zur Darstellung von Phtalsäure mit Vortheil benutzt. Umgekehrt macht der Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff das Naphtalin beständiger, was auch bei vielen Benzolderivaten beobachtet ist. Chloranil widersteht z. B. Oxydationsmitteln besser wie Chinon. Im Pentachlornaphtalin wird deshalb derjenige Benzolkern zerstört, in dem sich nur 1 Atom Chlor befindet. Aus dieser Ursache waren gerade das Bichlornaphtochinon einerseits und das Pentachlornaphtalin andererseits die geeigneten Naphtalinderivate, um durch sie die Frage nach der Lagerung der Atome im Naphtalin zu lösen.

An die vorhergehende Betrachtung über die Structur des Naphtalins reiht sich naturgemäfs die Frage nach der Constitution der isomeren Naphtalinderivate. Aus der obigen aufgelösten Formel ergiebt sich als sehr wahrscheinlich die Annahme, dafs es zwei Reihen isomerer Verbindungen geben wird, die sich durch Vertretung eines Atoms Wasserstoff vom Naphtalin herleiten. Indem man wohl annehmen mufs, dafs die Wasserstoffatome, welche den Kohlenstoffatomen, die den beiden Benzolkernen gemeinschaftlich angehören, näher liegen, eine andere Rolle spielen, als die vier anderen Wasserstoffatome, hat man folgende beide Isomerieen zu unterscheiden :

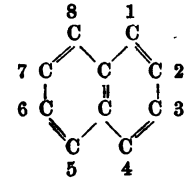




Merz hat vor Kurzem für die beiden isomeren Naphtalinmonosulfosäuren von Faraday, deren Verschiedenheit er von Neuem bewiesen, dieselbe Ansicht ausgesprochen.

Complicirter gestaltet sich die Betrachtung der isomeren Naphtalinderivate, in denen zwei Atome Wasserstoff des Naphtalins durch zwei Atome eines anderen Elementes ersetzt sind. Man hat hierbei zuerst zu unterscheiden, ob die beiden substituirten Plätze einem oder beiden Benzolkernen angehören. Diese Frage wird sich im Allgemeinen durch einen Oxydationsversuch und durch die Untersuchung der entstandenen Phtalsäure lösen lassen. Wie man sich durch ein einfaches Rechenexempel überzeugen kann, wird es wahrscheinlich vier Fälle von Isomerie geben, bei welcher die beiden ins Naphtalin eingetretenen Atome in einem Kern enthalten sind, und acht Fälle, bei denen sie beiden Kernen

angehören. Drückt man die Plätze, welche die Wasserstoffatome in Naphtalin einnehmen, durch Zahlen aus, wie es Kekulé für das Benzol gethan hat :



so hat man die erwähnten 12 isomeren Verbindungen folgendermafsen zu schreiben :

1, 2 1, 3 1, 4 2, 3.
1, 5 1, 6 1, 7 1, 8 2, 5 2, 6 2, 7 2, 8.

Für die Lagerung der Carboxyle in der Phtalsäure ist obige Constitutionsformel des Naphtalins von Wichtigkeit. Sie beweist, dafs die beiden Carboxylgruppen benachbart sind, also nach Kekulé'scher Bezeichnung die Stellung 1, 2 einnehmen. Dafs auch das Verhalten der Phtalsäure und der Hydrophtalsäure zu derselben Ansicht führt, darauf habe ich früher in Gemeinschaft mit Born *) hingewiesen. Aber nicht nur für die Phtalsäure ist diefs Ergebnifs von Wichtigkeit; es erlaubt allgemein, einen Schritt vorwärts in der Bestimmung der Plätze in den Benzolderivaten zu thun. Baeyer **) hat zuerst gezeigt, dafs man das Mesitylen als symmetrisches Trimethylbenzol aufzufassen habe, dafs also die Methylgruppen die Plätze 1, 3 und 5 einnehmen. Hieraus folgt selbstverständlich, dafs dem aus dem Mesitylen entstehenden Bimethylbenzol die Bezeichnung 1, 3 zukommt. Mithin haben auch die Carboxyle in der Isophtalsäure die Stellung 1, 3.

---

*) Diese Annalen CXLII, 133.

**) Daselbst Suppl. V, 79.

Für die Terephtalsäure bleiben also nur die Plätze 1, 4 übrig. Hierdurch ist die Constitution der drei isomeren Benzolbicarbonsäuren aufgeklärt.

Die Terephtalsäure gehört aber in die Parareihe, da sie aus dem Bromtoluol $C_6H_4Br(CH_3)$, welches Parabrombenzoësäure liefert, erhalten wird, wenn man zuerst nach der Fittig'schen Methode Xylol oder der Kekulé'schen Toluylsäure darstellt. Die Verbindungen der Parareihe haben mithin die Stellung 1, 4. Es bleibt also noch zu entscheiden, ob die Orthoreihe 1, 3 oder 1, 2 ist. Diefs würde sich sofort ergeben, wenn man nachweisen könnte, welcher Phtalsäure die Verbindungen der Orthoreihe entsprechen, was durch die bisher bekannten Thatsachen noch nicht möglich ist. Einen Anhaltspunkt zur Lösung dieser Frage glaube ich jedoch in meiner Untersuchung über die Chinongruppe gegeben zu haben. Es scheint mir, wie ich damals ausführlich begründet habe, sehr wahrscheinlich, dafs im Hydrochinon, welches der Orthoreihe angehört, die beiden Hydroxyle benachbart liegen. Adoptirt man diese Ansicht, so ist, in Verbindung mit der oben für die Parareihe hergeleiteten Stellung, auch die Constitution der Metareihe gleich 1, 3 festgestellt.

Die hier entwickelte Ansicht über die Stellung der Plätze der isomeren Benzolbisubstitutionsproducte stimmt nicht mit den Betrachtungen überein, die Kekulé*) in seiner Abhandlung über die aromatischen Verbindungen ausgesprochen hat, und die ihn veranlafsten, in der Orthoreihe die Stellung 1, 4 anzunehmen. Der Kekulé'schen Ansicht, dafs bei der Bildung von Bichlorbenzol oder Bibrombenzol das zweite Chlor- oder Bromatom die Stellung einnehme, welche dem

*) Diese Annalen CXXXVII, 74.

ersten am Entferntesten liegt, hat Baeyer*) die entgegengesetzte gegenübergestellt und ausführlich begründet. Wenn auch wohl in den meisten Fällen die Baeyer'sche Anschauung den Vorzug verdient, so kann man sie aber doch nicht als eine allgemein durchführbare Regel ansehen. Denn die gleichzeitige Bildung zweier isomerer Jodphenole und zweier isomerer Phenolsulfosäuren durch Einwirkung von Jod und Jodsäure oder von Schwefelsäure auf Phenol zeigen, dafs kein bestimmtes Gesetz existirt, dem zur Folge in den Monosubstitutionsproducten des Benzols ein bestimmtes Wasserstoffatom am Leichtesten zu ersetzen ist. Auch aus der Thatsache, dafs das Brom oder die Nitrogruppe in dem Toluol an Stelle eines anderen Wasserstoffatoms tritt, wie in der Benzoësäure, geht hervor, dafs hier Umstände mit in Betracht zu ziehen sind, über die wir noch zu sehr im Unklaren sind. Ich glaube daher, dafs bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse weder die Kekulé'sche, noch die Baeyer'sche Ansicht zur Bestimmung der Plätze benutzt werden kann. Dagegen ist, meiner Meinung nach, obige Betrachtung, die von der mit ziemlicher Sicherheit bekannten Constitution des Naphtalins und Mesitylens ausgeht, eher im Stande, diese Aufgabe ihrer Lösung näher zu führen. Ich stelle deshalb mit Zugrundelegung der Untersuchungen von Kekulé und von Körner über Bioxybenzole die Hauptrepräsentanten der drei Reihen folgendermafsen zusammen :

Orthoreihe	Metareihe	Parareihe
1, 2	1, 3	1, 4.
Hydrochinon	Brenzcatechin	Resorcin
Oxybenzoësäure	Salicylsäure	Paraoxybenzoësäure
Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

Berlin, organisches Laboratorium der Gewerbeacademie, 10. August 1868.

*) Diese Annalen Suppl.-Bd. V, 84.

Ueber die Carbylamine;

von *A. Gautier* *).

In der vorliegenden Mittheilung will ich einige neue Beweise für die Constitution geben, welche ich den Carbylaminen **) beigelegt habe, und zugleich die Verknüpfungsart und die Valenz der sie zusammensetzenden Elemente klarer bestimmen.

Einwirkung des Wassers. — Das Wasser löst das Aethylcarbylamin in kleiner Menge; aber das Methylcarbylamin löst sich in kaltem Wasser in beträchtlicherer Menge ($^1/_{10}$ etwa bei 15°) auf. Die Lösungen neutraler Salze, und namentlich die der Ammoniaksalze, lösen diese Körper besser auf, ohne sie erheblich zu verändern. Erhitzt man das Methyl- oder das Aethyl-Carbylamin mit einem Ueberschusse von Wasser 10 bis 12 Stunden lang auf 180°, so verschwindet die Carbylaminschichte allmälig, und die Gesammtmenge der beiden Flüssigkeiten erleidet eine, fast $^1/_9$ des ursprünglichen Volumes betragende Contraction. Bei dem Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren wurde festgestellt, dafs kein Gas frei geworden und kein Ueberschufs von Methyl- oder Aethylcarbylamin unangegriffen geblieben war. Die resultirende Flüssigkeit wurde nun mit überschüssigem Aetzkali behandelt, und die sich entwickelnden alkalischen Gase wurden sorgfältig in Chlorwasserstoffsäure aufgesammelt; dann wurde diese Lösung eingedampft. — Bei dem Versuche mit Methylcarbylamin löste sich das in dieser Weise erhaltene chlorwasserstoffsaure Salz vollständig in siedendem wasserfreiem Alkohol, welcher bei dem Erkalten irisirende Blättchen ausschied.

*) Compt. rend. LXVI, 1214.

**) Bezüglich dieser Benennung vgl. diese Annal. CXLVI, 126. *D. R.*

Das Platinchlorid-Doppelsalz der zuerst (*a*) und der zuletzt (*b*) auskrystallisirten Portion wurde analysirt; gefunden wurden :

a : 41,24 pC. Pt,
b : 41,55 pC. Pt; 4,89 pC. C; 2,82 pC. H,

während sich für das Platinchlorid-Doppelsalz des Methylamins

41,56 pC. Pt; 5,07 pC. C; 2,53 pC. H

berechnen. — Bei dem Versuche mit Aethylcarbylamin war das erhaltene chlorwasserstoffsaure Salz fast vollständig in kaltem Alkohol löslich, und das gelöste Salz schmolz bei ungefähr 80°. Die Analyse seines Platinchlorid-Doppelsalzes ergab :

39,21 pC. Pt; 9,50 pC. C; 3,3 pC. H,

während sich für das Platinchlorid-Doppelsalz des Aethylamins

39,23 pC. Pt; 9,63 pC. C; 2,3 pC. H

berechnen.

Der Rückstand, aus welchem die Basen mittelst Kali ausgetrieben worden waren, wurde nach genauer Neutralisation mit Schwefelsäure im Wasserbad eingedampft. Er wurde dann mit siedenden 90-grädigem Alkohol behandelt, welcher nur eine geringe Menge von Salzen auflöste; aber diese Behandlung mufste etwa entstandenes essigsaures oder propionsaures Kali von der Hauptmasse des in Alkohol unlöslichen ameisensauren Kali's trennen. Es wurde festgestellt, dafs bei beiderlei Versuchen eine sehr geringe Menge des Kalisalzes sich in dem Alkohol auflöste. Diese alkoholische Flüssigkeit wurde eingedampft und mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure destillirt; das Destillat wurde zur Zerstörung der Ameisensäure mit Quecksilberoxyd gekocht, mit Schwefelwasserstoff behandelt, gekocht, filtrirt und mit Silberoxyd gesättigt, welches bei dem Versuche mit Methylcarbylamin kein essigsaures Salz, und bei dem Versuche mit Aethylcar-

bylamin nur eine Spur von propionsaurem Salz (dessen Silbergehalt bestimmt wurde) sich bilden liefs. Ich glaube, dafs diese unerhebliche Menge auf der Anwesenheit von etwas gewöhnlichem Propionitril in dem angewendeten Aethylcarbylamin beruhte; aber der gröfste Theil des Kali's wurde in der Form von ameisensaurem Salze wiedergefunden. — Ich habe diesen Versuch etwas in Einzelnheiten eingehend beschrieben, denn er ist von fundamentaler Wichtigkeit nicht nur für den Nachweis der Isomerie dieser Körper, sondern auch für den Nachweis, aus was sie sich zusammensetzen, und er zeigt in bestimmter Weise, dafs weder die Wärme noch das Wasser sie moleculare Umwandlungen erleiden lassen.

Die Einwirkung des Wassers geht vor sich gemäfs den Gleichungen

$$\underset{\text{Methylcarbylamin}}{N\left\{\begin{matrix}CH_3\\C\end{matrix}\right.} + 2\,H_2O = \underset{\text{ameisens. Methylamin}}{N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_2\\OCHO\end{matrix}\right.};$$

$$\underset{\text{Aethylcarbylamin}}{N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C\end{matrix}\right.} + 2\,H_2O = \underset{\text{ameisens. Aethylamin.}}{N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\\OCHO\end{matrix}\right.}$$

Einwirkung der fixen Alkalien. — Concentrirte Kalilauge wirkt auf diese Körper bei 100 bis 120° nur schwierig ein. Man mufs bis zu 180° und eben so lange wie mit Wasser erhitzen; das Alkali scheint die Aufnahme der Elemente des Wassers nicht zu beschleunigen. Es wurde wie im vorhergehenden Falle und mit derselben Vorsicht operirt; es bildet sich nur eine Spur Ammoniak. Das Platinchlorid-Doppelsalz, welches bei dem Versuche mit Methylcarbylamin erhalten wurde, ergab 41,50 pC. Platin, während sich für das Platinchlorid-Doppelsalz des Methylamins 41,56 pC. Platin berechnen. Das Platinchlorid-Doppelsalz, welches bei dem Ver-

suche mit Aethylcarbylamin erhalten wurde, ergab 39,19 pC. Pt, 9,52 pC. C und 3,51 pC. H, während sich für das Platinchlorid-Doppelsalz des Aethylamins 39,23 pC. Pt, 9,63 pC. C und 2,3 pC. H berechnen.

Der Rückstand von der Flüssigkeit, aus welcher diese Basen durch Kochen ausgetrieben worden waren, wurde mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit einer beträchtlichen Menge glasiger Phosphorsäure versetzt. An der Oberfläche der Flüssigkeit schied sich eine Schichte aus, welche gesondert und destillirt wurde. Sie ging fast ganz bei 100° über; sie bestand aus Ameisensäurehydrat, wie sich nach allen ihren Eigenschaften bestätigt fand. Bei dem Versuche mit Aethylcarbylamin siedete diese Flüssigkeit fast vollständig bei 100°; nur sehr wenig ging bei 100 bis 106 über, und oberhalb dieser Temperatur Nichts. Es stellt sich also noch einmal das heraus, dafs, wenn das Aethylcarbylamin bei Anwesenheit von Kali die Elemente des Wassers aufnimmt, eben so wenig Propionsäure (welche bei 140° siedet) entsteht, als bei der Aufnahme der Elemente des Wassers aus reinem Wasser, wie oben nach einem anderen Verfahren nachgewiesen wurde.

Einwirkung der Wasserstoffsäuren. — Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure wirkt auf das Aethylcarbylamin (ich spreche in dem Folgenden nur von dieser Base, aber Dasselbe im Allgemeinen findet auch für das Methylcarbylamin statt) sehr kräftig ein. Die Einwirkung des sauren Gases ist, wie man sagen kann, gar nicht zu mäfsigen; das Aethylcarbylamin absorbirt es bei 20° mit solcher Begierde, dafs der Rückstand braun und pechartig wird. — Um die Einwirkung zu mäfsigen, setzt man eine frisch bereitete Lösung von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure in wasserfreiem Aether tropfenweise zu einer kalt gehaltenen ätherischen Lösung von

Aethylcarbylamin, so lange eine Trübung hervorgebracht wird. Man erhält auf diese Art eine weifse krystallinische Masse, welche mit einem öligen Körper gemengt ist, den man durch Auspressen beseitigen kann. Wenn man das Gemische sich erhitzen liefs, so bildet das chlorwasserstoff- oder bromwasserstoffsaure Carbylamin ein bernsteingelbes Oel, welches nach einigen Tagen zu hübschen prismatischen Krystallen erstarrt.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylcarbylamin bildet weifse Blättchen, die geruchlos, sauer und bitter schmeckend, perlmutterartig, sehr hygroscopisch, in Wasser und in absolutem Alkohol leicht löslich sind, durch welche Flüssigkeiten sie alsbald unter Bildung von Ameisensäure zersetzt werden; es ist fast ganz unlöslich in Aether.

Behandelt man das chlorwasserstoffsaure Aethylcarbylamin mit etwas concentrirter Aetzkalilauge, unter sorgfältigster Vermeidung einer Temperaturerhöhung, so erleidet es eine complicirte Zersetzung. Während sich eine gewisse Menge Aethylcarbylamin wieder bildet und in Folge vollständiger Umwandlung durch Aufnahme der Elemente des Wassers ameisensaures Kali und Aethylamin entstehen, besteht das Hauptproduct der Reaction in einer oben aufschwimmenden syrupdicken bernsteingelben Flüssigkeit, welche man scheidet, entwässert und destillirt. Dieselbe siedet fast ganz bei 200°. Sie ist süfs, neutral, nach allen Verhältnissen löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird in der Kälte durch Kali nicht angegriffen, in der Hitze durch dasselbe zu Aethylamin und ameisensaurem Salz umgewandelt. Diefs sind durchweg die Eigenschaften des von Wurtz entdeckten Aethylformiamids, und die Identität wurde durch folgende Analyse bestätigt: gefunden wurden:

48,81 pC. C; 10,26 pC. H; 19,24 pC. N; 22,69 pC. O (aus d. Diff.),

während sich nach der Formel $N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CHO\\H\end{matrix}\right.$

49,31 pC. C; 9,59 pC. H; 19,18 pC. N; 21,92 pC. O

berechnen.

Bei der successiven Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und des Kali's wird also die Veränderung des Aethylcarbylamins durch die Aufnahme der Elemente des Wassers in der Art gemäfsigt, dafs nur 1 Mol. Wasser ihm zutritt und die intermediäre Verbindung $N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CHO\\H\end{matrix}\right.$ gebildet wird, was unwiderleglich dafür spricht, dafs der aus dem ursprünglichen Cyanür stammende Kohlenstoff direct an den Stickstoff und nicht an den Kohlenstoff des Aethyls gebunden ist. Die Einwirkung des Kali's auf die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung geht also vor sich gemäfs der Gleichung :

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C\end{matrix}\right., HCl + KHO = KCl + N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\COH\\H\end{matrix}\right..$$

Ich habe noch hinzuzufügen, dafs bei der Einwirkung von wasserfreier Chlorwasserstoffsäure und von Kali auf die Carbylamine sich auch eine geringe Menge eines oberhalb 200° siedenden alkalischen Körpers bildet, welcher Polymere der Carbylamine zu enthalten scheint.

Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale. — Das Methyl- und das Aethylcarbylamin vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyl- und Aethyljodür zu Carbylammoniumjodüren. Dieses Verhalten unterscheidet sie durch eine neue und wichtige Eigenschaft von den länger bekannten Nitrilen, welche, wie ich bereits gesagt habe, sich bei keiner Temperatur mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale vereinigen; sie stellt sie neben die Amine, welche Alkoholradicale enthalten. Ich werde in einer nächstens zu machenden Mittheilung die Resultate meiner Untersuchungen über diese Verbindungen veröffentlichen. Ich kann auch

ankündigen, dafs es mir gelungen ist, das Methyl- und das Aethylcarbylamin sehr leicht sowohl mittelst Silberoxyd als mittelst Quecksilberoxyd zu oxydiren, und dafs ich eine gewisse Zahl von flüssigen und krystallinischen Verbindungen erhalten habe, von welchen einige mir bei der Analyse sehr einfache Resultate ergeben haben, die ich zu veröffentlichen beabsichtige, wenn ich alle diese Körper einer tiefer gehenden Untersuchung unterworfen habe.

Ich bin mit der Fortsetzung dieser Arbeiten in Wurtz' Laboratorium beschäftigt.

Ueber Rhoeadin und Rhoeagenin;

von *O. Hesse.*

Beobachtungen über einige Opiumalkaloïde bestimmten mich, die Untersuchung über Rhoeadin wieder aufzunehmen und ganz besonders diese Base mit dem Rhoeagenin zu vergleichen. Das Resultat, soweit es nicht Wiederholung des früheren ist, theile ich im Folgenden mit.

Das Rhoeadin krystallisirt aus seiner Auflösung in kochendem Weingeist beim Erkalten nur in farblosen dünnen sternförmig gruppirten Nadeln, während das Rhoeagenin unter denselben Umständen in rectangulären Blättchen anschiefst, so dafs bei fast gleicher Löslichkeit beider Basen in kaltem Weingeist (Rhoeadin braucht 1100 Theile, Rhoeagenin etwa 1500 Theile 80 procentigen Weingeist zur Lösung) ein Gehalt von Rhoeagenin im Rhoeadin leicht erkannt werden kann.

Das Rhoeadin wird aus essigsaurer Lösung durch Kali- oder Natronlauge in kleinen weifsen Prismen gefällt, unlöslich im Fällungsmittel.

Die essigsaure Lösung des Rhoeadins gesteht auf Zusatz von Jodkaliumsolution zu einer dichten weifsen Krystallmasse von *Rhoeadinjodat*. Dasselbe besteht aus weifsen, fast mikroscopisch kleinen Prismen, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen, während kochendes Wasser es in erheblicher Menge löst und es beim Erkalten wieder in zarten concentrisch gruppirten Prismen abscheidet. Die wässerige Lösung färbt sich beim längeren Kochen roth, indem sich ein Theil der Base zersetzt und in Rhoeagenin verwandelt. Diese Zersetzung findet sogleich statt und erstreckt sich auf die ganze Menge der Base, wenn man zur Lösung einen Tropfen Schwefel- oder Salzsäure bringt, wobei sich die Lösung schön purpurroth färbt.

Die Krystallmasse von Rhoeadinjodat schrumpft beim Trocknen an der Luft sehr zusammen und bildet schliefslich weifse, anscheinend amorphe Stücke, die sich leicht zerdrücken lassen.

0,308 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben bei 120° 0,021 H_2O.

I. 0,287 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1305 AgJ.

II. 0,3695 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,169 AgJ.

	$C_{21}H_{21}NO_6$, HJ	gefunden I.	II.
J	24,85	24,72	24,57 pC.

	$C_{21}H_{21}NO_6$, HJ + $2H_2O$	
$2H_2O$	6,58	6,81 pC.

Von dem Krystallwasser entweicht nahezu die Hälfte beim Trocknen der Substanz im Exsiccator.

Uebergiefst man Rhoeadin mit kalter verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt es sich zunächst in eine farblose harzige Masse, welche sich bald mit prachtvoller Purpurfarbe löst. Wird die Lösung gekocht, so erzielt man eine ganz

dunkelpurpurne Färbung derselben und beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann kleine Prismen ab, die im durchfallenden Lichte braunroth, im reflectirten Lichte aber grün aussehen, ähnlich den Krystallen des salzsauren Rosanilins. In der Lösung befindet sich aufser dem Chromogen *Rhoeagenin*, und zwar bis zu 99 Procent vom angewandten Rhoeadin. Dafs sich bei dieser Zersetzung etwas Kohlensäure bilden soll, wie ich früher ángab, beruht auf einem Irrthum.

Rhoeagenin. — Das Rhoeagenin bildet kleine weifse Prismen und rectanguläre Blättchen, letztere namentlich dann, wenn es sich aus seiner Auflösung in kochendem Alkohol abscheidet. Von kaltem Weingeist braucht es 1500 Theile und von Aether 1800 Theile zur Lösung. Mit Säuren bildet es Salze, die zum Theil recht hübsch krystallisiren.

Oxalsaures Rhoeagenin. — Die Base wird in einem Ueberschufs von Oxalsäure gelöst und die freie Säure durch Kalkwasser beseitigt. Die neutrale Lösung scheidet beim Eindampfen einen geringen Theil der Base ab, nimmt saure Reaction an und liefert endlich ein Oxalat in dünnen farblosen Prismen.

Salzsaures Rhoeagenin wird in farblosen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Kochsalzlösung. Letztere schlägt das Rhoeageninsalz aus seiner wässerigen Lösung als eine ölige Masse nieder, welche sich bald in Krystalle umsetzt.

Jodwasserstoffsaures Rhoeagenin bildet kurze schwere Prismen, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Jodkaliumsolution. Die heifs gesättigte wässerige Lösung, welche neutral reagirt, scheidet bei gestörter Krystallisation das Salz als ein weifses sandiges Pulver ab. Es enthält kein Krystallwasser.

0,5315 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2450 AgJ = 24,91 pC. J, entsprechend der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$, HJ, welche 24,85 pC. J verlangt.

Salpetersaures Rhoeagenin wird in grofsen glasglänzenden Prismen erhalten, wenn man die Base bei gelinder Wärme in verdünnter Salpetersäure löst. Es löst sich schwer in kaltem Wasser und schmilzt in kochendem Wasser, während sich ein Theil auflöst.

Bezüglich des Vorkommens beider Basen ist hervorzuheben, dafs sich kein Rhoeagenin im Papaver Rhoeas vorfindet, sondern solches, wenn es je aus dieser Pflanze angeblich abgeschieden wird, als ein Zersetzungsproduct aufzufassen ist, das in Folge mangelhafter Operation bei der Abscheidung des Rhoeadins entstand. Ferner bemerke ich, dafs das Opium sowohl, wie das aus mehreren Basen bestehende Porphyroxin kein Rhoeadin, wohl aber ein Alkaloïd enthält, welches mit Schwefelsäure dieselbe schöne Farbenreaction giebt wie das Rhoeadin. Auf diese interessante Substanz komme ich in meiner nächsten Mittheilung zurück.

Ueber einen neuen, mit dem Caprylalkohol isomeren Alkohol;

von *P. de Clermont* *).

Meine ersten Untersuchungen über die Verbindungen aus der Caprylreihe bezogen sich auf das Caprylglycol und die Derivate desselben **); diese Arbeit ist weiter fortgesetzt worden und ich will hier die Resultate meiner Versuche über die Darstellung eines neuen Alkohols aus dem

*) Compt. rend. LXVI, 1211.

**) Diese Annalen, Suppl.-Bd. III, 254.

Caprylen mittheilen. Bekanntlich hat Wurtz*) vor fünf Jahren kennen gelehrt, dafs bei Behandlung des jodwasserstoffsauren Amylens mit feuchtem Silberoxyd ein mit dem Amylalkohol isomerer Körper entsteht; er hat zugleich gezeigt, dafs eine gewisse Zahl von Kohlenwasserstoffen zu alkoholartigen Verbindungen umgewandelt werden können, welche er als Hydrate benannt hat. Er hat auch festgestellt, dafs bei Behandlung des jodwasserstoffsauren Caprylens mit Silberoxyd und Wasser wieder der Kohlenwasserstoff erhalten wird, und neben diesem nur Spuren eines sauerstoffhaltigen Körpers entstehen. Bei der Wiederaufnahme dieser Versuche in Wurtz' Laboratorium habe ich einige neue Verbindungen erhalten, welche mir ein gewisses Interesse zu bieten scheinen.

Jodwasserstoffsaures Caprylen. — Es bildet sich, wenn man in geschlossenem Gefäfse Caprylen mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Jodwasserstoffsäure im Wasserbad erhitzt; nach einigen Stunden ist die Einwirkung vollendet und das specifische Gewicht der beiden Flüssigkeiten ein anderes geworden: das jodwasserstoffsaure Caprylen, specifisch schwerer als die verdünnter gewordene Jodwasserstoffsäure, befindet sich nun unten am Boden des Gefäfses. Man trennt beide Schichten von einander, wascht das entstandene jodwasserstoffsaure Caprylen erst mit Wasser und dann mit schwacher Kalilauge, und entwässert es mittelst Chlorcalcium. Die Flüssigkeit wird der fractionirten Destillation im leeren Raum unterworfen; was bei 120° übergeht, ist reines jodwasserstoffsaures Caprylen. Es ist eine bernsteingelbe ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether; es zersetzt sich am Licht unter Freiwerden von Jod; mit der Zeit geht die Zersetzung tiefer und es bildet sich eine schwarze kohlige Substanz. Sein specif. Gewicht ist = 1,33 bei 0° und = 1,314 bei 21°.

*) Diese Annalen CXXV, 114.

Das durch freies Jod gefärbte jodwasserstoffsaure Caprylen wird durch Quecksilber in der Kälte, unter Bildung von grünem Jodquecksilber, augenblicklich entfärbt.

Bromwasserstoffsaures Caprylen. — Läfst man concentrirte Bromwasserstoffsäure unter denselben Umständen, wie so eben für die Jodwasserstoffsäure angegeben wurde, auf Caprylen einwirken, so bildet sich bromwasserstoffsaures Caprylen. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit, welche im leeren Raume bei einer niedrigeren Temperatur siedet, als die Jodwasserstoffsäure-Verbindung. Die Bromwasserstoffsäure-Verbindung giebt bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd eben so wenig günstige Resultate, als die Jodwasserstoffsäure-Verbindung.

Da das jodwasserstoffsaure Caprylen bei Umsetzungen glattere Resultate ergiebt, als das bromwasserstoffsaure, so habe ich bei meinen Versuchen mich vorzugsweise des ersteren bedient.

Essigsaures Caprylen. — Setzt man jodwasserstoffsaures Caprylen zu essigsaurem Silber, welches in Aether zertheilt ist, so tritt eine lebhafte Reaction ein : Jodsilber bildet sich, gewisse Mengen Caprylen und Essigsäure treten auf, aber zugleich erhält man auch eine Verbindung, welche essigsaures Caprylen ist. Man hat bei der Operation auf 1 Mol. essigsaures Silber 1 Mol. der Jodwasserstoffsäure-Verbindung anzuwenden. Das Gemisch wird mit Aether behandelt, welcher alle flüssigen Producte auflöst; man entfernt den Aether durch Abdestilliren, behandelt den Rückstand zur Beseitigung der Essigsäure mit Wasser und kohlensaurem Natron, und entwässert mittelst Chlorcalcium. Man erhält auf diese Art eine Flüssigkeit, welche zur Abscheidung des Caprylens der fractionirten Destillation unterworfen wird. So erhält man zuletzt das essigsaure Caprylen rein. Es ist eine farblose, angenehm nach Früchten riechende, in Wasser unlösliche,

in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit, deren specif. Gewicht = 0,822 bei 0° und = 0,803 bei 26°. ist; ihr Siedepunkt liegt niedriger, als der des essigsauren Capryls von Bouis, welches bei 193° siedet. Die zur Feststellung der Zusammensetzung des essigsauren Caprylens dienenden Präparate stammten von verschiedenen Darstellungen; das eine siedete bei 163 bis 176°, das andere bei 170 bis 180°. Dafs eine Essigsäure-Verbindung vorlag, wurde in der Art constatirt, dafs die Flüssigkeit mit Aetzkali und etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt wurde; als dann Wasser zugesetzt und die wässerige Schichte mit Schwefelsäure destillirt wurde, ging eine Flüssigkeit über, welche mit Silberoxyd ein die Eigenschaften und die Zusammensetzung des essigsauren Silbers ergebendes Salz lieferte.

Caprylenhydrat. — Destillirt man im Oelbad essigsaures Caprylen mit einer äquivalenten Menge frisch geglühten und fein gepulverten Aetzkali's, so entstehen essigsaures Kali und Caprylenhydrat. Das Destillat wird wiederholt rectificirt, denn ein Theil des essigsauren Caprylens zersetzt sich zu Essigsäure und Caprylen. Das durch fractionirte Destillationen gereinigte Caprylenhydrat wurde analysirt, und die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel $C_8H_{18}O$. Die Flüssigkeit, welche das Material zur Analyse gab, siedete bei 174 bis 178°. Das Caprylenhydrat ist eine farblose, leichtbewegliche, nicht ölige Flüssigkeit, welche auf Papier keinen Fleck macht, einen aromatischen Geruch und einen brennenden und anhaltenden Geschmack besitzt. Es ist entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Sein spec. Gewicht ist = 0,811 bei 0° und = 0,793 bei 23°. Bei 20stündigem Erhitzen auf 280° erleidet es eine Veränderung. Gasförmige Chlorwasserstoffsäure scheint es nicht zu zersetzen, aber bei dem Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Chlor-

wasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre wird das Caprylenhydrat zu chlorwasserstoffsaurem Caprylen umgewandelt. Dieses wäre ein neues Isomere zu dem Caprylchlorür von Bouis, nachdem ein solches bereits von Schorlemmer *) beschrieben worden ist, welcher dasselbe durch Behandlung des Amyl-Isopropyls mit Chlor erhalten hat.

Als das Caprylenhydrat mit einem Ueberschusse von, bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre im Wasserbad erhitzt wurde, hatte sich nach einigen Stunden jodwasserstoffsaures Caprylen gebildet. Es wurde festgestellt, dafs dasselbe im leeren Raume bei 120° siedete, und auch eine Bestimmung des Jodgehaltes entsprach der Zusammensetzung der Jodwasserstoffsäure-Verbindung.

Setzt man 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Caprylenhydrat, so wird das Brom absorbirt und es bildet sich eine rothe Flüssigkeit, während sich zugleich Wasser ausscheidet. Wird dieses Gemische während einiger Stunden im Wasserbad erhitzt, so vollendet sich die Einwirkung und man erhält eine ölige Flüssigkeit von gröfserem specifischem Gewicht als das des Wassers, welche man mit Wasser und mit schwacher Kalilösung wascht und mittelst Chlorcalcium entwässert. Wird dieses Product der Destillation im leeren Raume unterworfen, so liefert es verschiedene Flüssigkeiten, unter welchen die Anwesenheit von bromwasserstoffsaurem Caprylen und von Caprylenbromid festgestellt wurde.

Nach den Eigenschaften wie nach den Umsetzungen sind die Verbindungen, welche ich hier beschrieben habe, als von denen verschieden zu betrachten, welche Bouis entdeckt hat. Wenn die Verschiedenheiten hier weniger bestimmt hervortreten, als für die ersten Glieder der fetten Reihe, so beruht diefs ohne Zweifel darauf, dafs in dem Mafse, wie

*) Diese Annalen CXLIV, 190.

bei zunehmender Complication des Moleculs die Zahl der möglichen Isomerieen gröfser wird, die Verschiedenheiten immer weniger erheblich werden. Wenn vielleicht die Grenzen der chemischen sowohl als der physikalischen Eigenschaften für jedes Glied in der fetten Reihe dieselben bleiben, so werden diese Verschiedenheiten begreiflicher Weise immer weniger hervorspringend, wenn man von einem Isomeren zum anderen bei wachsender Zahl der Isomeren übergeht. Für die Isomeren von derselben Zusammensetzung begreift man, dafs es einige giebt, welche sich in ihren Eigenschaften sehr nahe kommen, während andere grofse Verschiedenheiten zeigen; es möchte scheinen, dafs Bouis' Caprylalkohol und das Caprylenhydrat zwei Isomere sind, welche sich dafür hinlänglich nahe stehen, dafs die Differenzen weniger ausgesprochene seien, als z. B. die zwischen dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat existirenden.

Ich beabsichtige übrigens, diese Untersuchungen fortzusetzen, und ich werde die noch zu erlangenden Resultate mittheilen.

Untersuchungen über die Aether;

von *J. A. Wanklyn* *).

Essigsaures Aethyl und Natrium. — 5 CC. gutes essigsaures Aethyl und 0,3 Grm. Natrium wurden in eine kleine Glasröhre eingeschmolzen und dann im Wasserbad auf 100° erhitzt, bis alles Natrium verschwunden war. Die Röhre

*) Bei der Versammlung der British Association zu Norwich vorgelegt. Vom Verfasser mitgetheilt.

wurde dann unter Wasser geöffnet; das austretende Gas mafs 25 CC. bei gewöhnlicher Lufttemperatur; auf 0°, 760^{mm} Druck und trockenem Zustand reducirt würde das Volum des ausgetretenen Gases etwa 23 CC. betragen. Berechnet man das Volum der Wasserstoffmenge, welche 0,3 Grm. Natrium äquivalent ist, so ergiebt sich dieselbe zu etwa 140 CC.

Dieser Versuch stellt also die Thatsache fest, dafs bei der Einwirkung von Natrium auf essigsaures Aethyl keineswegs Wasserstoff als ein Hauptproduct der Reaction frei wird. Zudem ist das Freiwerden der 23 CC. Gas als auf dem Vorhandensein von Spuren von Alkohol in dem essigsauren Aethyl und nicht als auf secundären Einwirkungen des Natriums auf das essigsaure Aethyl beruhend zu betrachten. Die Anwesenheit von etwa 2 pC. Alkohol in dem essigsauren Aethyl (und so viel Alkohol war vermuthlich vorhanden) ist genügend dafür, das Auftreten von 23 CC. Wasserstoff erklären zu lassen.

Ein anderes Präparat von essigsaurem Aethyl, welches mit grofser Sorgfalt dargestellt war, entwickelte bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium überhaupt kein Gas.

Essigsaures Amyl und Natrium. — Das essigsaure Amyl wurde sehr sorgfältig durch Behandlung mit krystallisirbarer Essigsäure und Chlorwasserstoffgas von allen Spuren etwa beigemischten Amylalkohols befreit; nach dieser Behandlung ergab es bei der Titrirung richtige Zahlen. 0,6 Grm. Natrium und 11 CC. essigsaures Amyl wurden in eine kleine Glasröhre eingeschmolzen und auf 100° erhitzt, bis alles Natrium gelöst war; die Röhre wurde dann unter Wasser geöffnet. Keine Spur Gas entwich. (Berechnet man die mit 0,6 Grm. Natrium äquivalente Menge Wasserstoff, so ergiebt sie sich zu mehr als 250 CC.)

Buttersaures Aethyl und Natrium. — Der Aether siedete bei 118,5° und war somit normales buttersaures (und

nicht isobuttersaures) Aethyl. Bei der Titrirung gab er sehr genau die richtigen Zahlen. 37 Grm. dieses buttersauren Aethyls, 7,5 Grm. Natrium und 40 CC. gewöhnlichen Aethers $(C_2H_5)_2O$ wurden eingeschmolzen und mäfsig im Wasserbade erhitzt, unter häufigem Umschütteln während die Einwirkung vor sich ging. Das Natrium löste sich ohne irgend welche Gasentwickelung. Der Versuch wurde mit demselben Resultate wiederholt.

Valeriansaures Aethyl und Natrium. — Bei der Einwirkung dieser beiden Substanzen auf einander findet nicht die geringste Gasentwickelung statt.

Benzoësaures Aethyl und Natrium. — Reines benzoësaures Aethyl und Natrium nebst gewöhnlichem Aether wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Wasserbad erhitzt. Einwirkung hatte statt, aber ohne Gasentwickelung.

Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dafs freier Wasserstoff sich unter den Producten der Einwirkung von Natrium auf die Aether der fetten und der aromatischen Säuren nicht findet.

Die Erklärungsweisen, welche Geuther und Frankland u. Duppa in den letzten Jahren für die Einwirkung des Natriums auf Essigsäureäther gegeben haben, sind somit aufzugeben. Die bekannten und in mehrfacher Beziehung bewundernswerthen Abhandlungen dieser Chemiker stimmen darin überein, die Einwirkung des Natriums als bestehend in dem Freimachen von 1 Aeq. Wasserstoff für je 1 Aeq. verbrauchtes Natrium zu betrachten.

So schreibt Geuther die folgende Gleichung als Ausdruck der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäther:

$$\underset{\text{Essigs. Aethyl}}{2\,C_4H_8O_2} + Na_2 = \underset{\text{Natronäthylat}}{NaC_2H_5O} + \underset{\text{neuer Körper}}{C_6H_9O_3Na} + H_2.$$

Frankland u. Duppa schreiben:

$$4\,C_4H_8O_2 + Na_2 = 2\,C_2H_6O + 2\,C_6H_9O_3Na + H_2,$$

auch $$2\,C_4H_8O_2 + Na_2 = C_2H_6O + C_6H_8O_3Na_2 + H_2,$$

„ $$2\,C_4H_8O_2 + Na_2 = 2\,C_4H_7NaO_2 + H_2,$$

„ $$C_4H_8O_2 + Na_2 = C_4H_6Na_2O_2 + H_2.$$

Alle diese Gleichungen sagen aus, dafs eben so viele Aequivalente Wasserstoff entwickelt, als Aequivalente Natrium verbraucht werden. Alle sind unzulässig.

Für die Erklärung des Irrthums, welchen die genannten ausgezeichneten Chemiker begangen haben, genügt wohl die Bemerkung, dafs sie die Menge Wasserstoff nicht gemessen zu haben scheinen, welcher doch in ihren Gleichungen steht *).

Ich habe bei früheren Gelegenheiten die Einwirkung des Natriums auf valeriansaures Aethyl als in der Ersetzung des säurebildenden Radicals durch Natrium und der Bildung von freiem Valeryl oder Natriumvaleryl, je nach Umständen, bestehend betrachtet. Eine derartige Auffassung wird Seitens der Chemiker für die Erklärung der Reaction zwischen Natrium und essigsaurem Aethyl anzunehmen sein.

Geuther und Frankland u. Duppa stimmen darin überein (die Uebereinstimmung beruht hier auf einer experimentalen Basis), einen Körper von der Formel $C_6H_9O_3Na$ als ein Product der Einwirkung des Natriums auf essigsaures

*) Vor mehr als 24 Jahren untersuchten Löwig und Weidmann die Einwirkung des Kaliums auf Essigsäureäther, und sie kamen zu dem Resultate, dafs Kaliäthylat und das Kalisalz einer neuen organischen Säure gebildet werden, ohne dafs ein Gas entwickelt wird (diese Annalen XXXVI, 297). Ich habe 1864 (Journal Chem. Soc. II, 371) auf diese älteren Untersuchungen aufmerksam gemacht und die Resultate im Allgemeinen bestätigt. Ich zeigte, dafs Essigsäureäther mit Natrium in einem Bade, dessen Temperatur 130° ist, erhitzt werden kann, ohne dafs irgend erhebliche Gasentwickelung stattfindet. Geuther und Frankland u. Duppa haben jenem Resultate widersprochen, ohne einen es widerlegenden Versuch mitzutheilen.

Aethyl zu betrachten. Geuther erhielt und analysirte denselben, wie auch die Wasserstoff-, Aethyl- und Methylderivate desselben. Er stellte auch mehrere Derivate desselben dar, welche schwere Metalle enthalten, und er untersuchte quantitativ eine sehr interessante Zersetzung, in welcher Wasser mit ins Spiel kommt, und Aceton, Alkohol und Kohlensäure gebildet werden.

Frankland u. Duppa haben das Aethylderivat dargestellt. Jedenfalls ist es festgestellt, dafs $C_6H_9O_3Na$ gebildet wird und dafs dieser Körper die hauptsächlichste, wenn nicht die einzige neue Verbindung ist, welche *direct* durch die Einwirkung des Natriums auf essigsaures Aethyl entsteht.

Sehr complicirte Namen sind diesem Körper beigelegt worden : Aethylendimethylencarbonsaures Natron von Geuther und nätracetonkohlensaures Aethyl von Frankland u. Duppa. — Die Betrachtung seiner Formel zeigt, dafs er = 3 Aeq. Acetyl und 1 Aeq. Natrium ist :

$$C_6H_9O_3Na = \begin{matrix}(C_2H_3O)_3\\Na\end{matrix}\Big\}.$$

und für seine Bildung aus essigsaurem Aethyl und Natrium läfst sich die Gleichung aufstellen :

$$3\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + Na_4 = 3\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}Na\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\Big\}.$$

Essigs. Aethyl	Natron-äthylat	Natrium-Triacetyl

Keine andere Gleichung vermag eine rationelle Erklärung für die Entstehung von $C_6H_9O_3Na$ aus essigsaurem Aethyl und Natrium zu geben, ohne die Annahme, dafs Wasserstoffentwickelung stattfinde, nöthig zu machen.

Diese Gleichung sagt aus, dafs 3 Aeq. Natronäthylat sich zugleich mit 1 Mol. der neuen Verbindung bilden, und auch, dafs 4 Aeq. Natrium dazu nöthig sind, 1 Aeq. Natrium in der Form der neuen Verbindung zu geben.

Folgende Versuche stehen hiermit in Uebereinstimmung. Ich nahm 2,4 Grm. Natrium und löste sie in einem Ueber-

schusse von essigsaurem Aethyl bei Anwesenheit von gewöhnlichem Aether, welcher als Verdünnungsmittel angewendet wurde. Nach beendigter Einwirkung wurde Wasser zugesetzt, wodurch natürlich das Natronäthylat zu ätzendem Natron und Alkohol umgewandelt wurde, mehr oder weniger von dem ätzenden Alkali aber durch die Einwirkung auf das überschüssig vorhandene essigsaure Aethyl in essigsaures Natron überging. Die Differenz zwischen der Totalmenge des angewendeten Natriums und der Summe der als ätzendes und als essigsaures Natron gefundenen Natriummengen giebt die Menge des in die neue Verbindung eingegangenen Natriums. Ich fand die Mengen Natrium :

im ätzenden Natron	1,56 Grm.
im essigsauren Natron	0,24 „
in der neuen Verbindung . . .	0,60 „
Angewendetes Natrium	2,40.

Verhältnifs des angewendeten Natriums zu dem in der neuen Verbindung enthaltenen : 2,40 : 0,60 = 4 : 1.

Ein ähnlicher Versuch mit Kalium und ohne Zusatz von gewöhnlichem Aether als Verdünnungsmittel ergab ein analoges Resultat; ich fand die Mengen Kalium :

im ätzenden Kali	1,59 Grm.
im essigsauren Kali	0,28 „
in der neuen Verbindung . . .	0,64 „
Angewendetes Kalium	2,51.

2,51 : 0,64 = 3,92 : 1.

Natrium-Triacetyl, $C_6H_9O_3Na$, läfst sich in verschiedener Weise betrachten. Die Formel läfst sich z. B. schreiben : $(C_2H_3O)_3Na'''$, wo das Natrium dreiatomig angenommen ist, oder sie läfst sich auch schreiben :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\rangle \dot{O}\,\dot{O}. \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ Na \end{matrix}\right\rangle$$

Triacetylwasserstoff, welchen Geuther sehr gut beschrieben hat, wird durch Zersetzung dieser Natriumverbindung mittelst krystallisirbarer Essigsäure erhalten, und ist eine ölige Flüssigkeit von etwas gröfserem specif. Gewicht als das des Wassers. Ich habe etwas von dieser Verbindung dargestellt. Die von Geuther angegebene Zersetzung, welcher sie bei Berührung mit starken Säuren oder Alkalien unterliegt und bei welcher die Elemente des Wassers aufgenommen werden :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} + H_2O = \underset{\text{Aceton}}{\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + CO_2,$$

bietet sehr grofses Interesse; die Bildung von Alkohol bei dieser Reaction ist wirklich eine Umwandlung von Essigsäure in Alkohol, sofern das Triacetyl aus Essigsäure stammte.

Alle die Verbindungen, welche in Frankland u. Duppa's Abhandlung als direct von essigsaurem Aethyl und Natrium derivirend erwähnt sind, lassen sich auch als Natrium-Triacetyl und von diesem sich ableitende Producte betrachten, wie ich bei einer anderen Gelegenheit darlegen werde.

Eine neue Methode der Brodbereitung;

von *Justus v. Liebig.*

Es ist den Lesern bekannt, dafs ein zufälliges Ereignifs — die Noth in Ostpreufsen — mich veranlafst hat, die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dafs es noch andere und bessere Methoden der Brodbereitung giebt, als die übliche ist. Mein erster Artikel in Nr. 6 der Allgemeinen Zeitung erweckte ein weit gröfseres Interesse, als ich erwartete, und

diefs trug dazu bei, in diese Sache, mit der ich mich seit längerer Zeit beschäftigte, tiefer einzugehen.

Das Bäckergewerbe ist, wie ich glaube, das einzige unter allen Gewerben, welches seit Jahrtausenden von dem Fortschritt nicht berührt worden ist. Wir essen heute noch das gesäuerte Brod, welches die Bibel erwähnt, und wie es Plinius beschreibt, nur dafs das Mehl ein anderes, wiewohl im physiologischen Sinne kein besseres ist. Ich bin nicht ohne Hoffnung gewesen, dafs die chemische Methode der Brodbereitung auch bei den Bäckern Eingang finden würde, da die Mehrzahl der an mich in Beziehung auf diesen Gegenstand gerichteten Briefe von Bäckermeistern aus allen Gegenden Deutschlands kam; aber die Nöthigung, nach einer genau bestimmten Vorschrift zu arbeiten, um einen guten Erfolg zu haben, scheint ein Hindernifs gegen ihre Einführung in den meisten Bäckereien gewesen zu sein, und so mufs ich denn auch meine Bemühung, Brod von ganzem Mehl in denjenigen Gesellschaftskreisen Eingang zu verschaffen, für die es den meisten Werth hat, leider als völlig gescheitert bekennen. Es gehört ein gewisser Grad von Bildung dazu, um über die Farbe des Brodes hinweg zu kommen, und so hat sich das von mir empfohlene Schwarzbrod in München nur in wenigen Familien eine dauernde Kundschaft erworben, in Häusern, in welchen es häufig von den Dienstboten und Wäscherinnen durchaus verschmäht wird.

Auf den Geschmacksinn der Menschen haben Vernunftgründe sehr wenig Einflufs, und ich habe erfahren, dafs eine jede Bemühung, ihre Gewohnheiten zu ändern, sie z. B. zu veranlassen, schwarzes Brod zu essen, wenn sie weifses lieben, als erfolglos von vornherein angesehen werden müsse. Von diesem Gesichtspunkte aus dürfte eine neue Methode der Brodbereitung für Viele willkommen sein, welche in

jedem Haushalte gestattet, aus gewöhnlichem Mehle, ohne Kleie, ein schönes, schmackhaftes Brod zu bereiten von höherem Nährwerth, als dem Brode aus demselben Mehle nach jeder anderen Methode bereitet zukommt.

Zum Verständnifs des neuen Backverfahrens, welches ich in dem Folgenden beschreiben will, dürfte es genügen, auf die Grundsätze der Ernährungslehre zu verweisen, die ich vor Kurzem in Auerbach's Volkskalender für 1869 auseinandergesetzt habe.

Ich habe darin erwähnt, dafs von allen Nahrungsmitteln der Menschen das Getreidekorn bei seiner Verwandlung in Mehl, in Folge der Verminderung der Nährsalze des Korns, die stärkste Einbufse an seiner Nahrhaftigkeit erleidet, so zwar, dafs das weifseste und feinste Mehl unter allen Mehlsorten den kleinsten Nährwerth hat. Die Bedeutung der Nährsalze für die Ernährung ist den Physiologen bekannt genug; man weifs, dafs ohne ihre Mitwirkung die anderen Bestandtheile der Nahrung nicht ernährungsfähig sind. Durch einfaches Auswaschen des rohen oder gekochten Fleisches mit Wasser, welches die Nährsalze entzieht, wird es ganz unfähig, zur Erhaltung des Lebens zu dienen; die Nährsalze des Korns sind aber identisch mit den Nährsalzen des Fleisches, und man versteht, dafs das, was wahr ist für das Fleisch, auch wahr sein mufs für das Brod, und dafs der Nährwerth des Mehls in eben dem Verhältnifs kleiner ist, als es weniger Nährsalze als das Korn enthält. Die Nährsalze des Fleisches und Korns sind Phosphate, und bestehen aus Verbindungen der Phosphorsäure mit Kali, Kalk, Bittererde und Eisen; die einfache Bekanntschaft mit dem Gehalte an diesen Stoffen im Korn und im Mehl, wie sie die chemische Analyse nachweist, dürfte genügen, um die Verschiedenheit in dem Nährwerthe beider augenfällig zu machen.

In tausend Gewichtstheilen *Waizen-* oder *Roggen-Korn* sind :

21 Gewichtstheile Nährsalze und
darin im *Waizenkorn* im *Roggenkorn*
8,94 5,65 Phosphorsäure.

In tausend Gewichtstheilen Waizen*mehl* der ersten Sorte sind nur

5,5 Gewichtstheile Nährsalze und hierin
nur $2^1/_3$ Gewichtstheile Phosphorsäure.

Das Waizenmehl erster Sorte enthält demnach in 1000 Gewichtstheilen $15^1/_2$ Gewichtstheile Nährsalze im Ganzen und $6^2/_3$ Gewichtstheile Phosphorsäure weniger als das Korn.

In der zweiten Sorte Waizenmehl sind in 1000 Gewichtstheilen $6^1/_2$ Gewichtstheile Nährsalze und darin nur $2^1/_2$ Gewichtstheile Phosphorsäure; in der dritten Sorte nur $3^1/_{10}$ Gewichtstheile Phosphorsäure.

In 1000 Gewichtstheilen Roggenmehl erster Sorte sind nur $13^1/_3$ Gewichtstheile Nährsalze, also $7^2/_3$ Gewichtstheile weniger wie im Korn, und anstatt $5^6/_{10}$ Phosphorsäure nur $3^1/_3$ Gewichtstheile.

Das Korn zerfällt beim Mahlen in Mehl und Kleie, und da beide zusammen die Bestandtheile des Korns ausmachen, so ist es leicht einzusehen, dafs die Nährsalze des Korns, die im Mehl fehlen, in der Kleie enthalten sein müssen.

In der That zeigt die Analyse, dafs die Waizenkleie in 1000 Theilen 53 bis 60, die Roggenkleie 51 Gewichtstheile Phosphate, die erstere also nahe dreimal, die andere über $2^1/_2$ mal mehr Phosphate als das Waizen- und Roggenkorn enthält; sie zeigt ferner, dafs in 100 Gewichtstheilen der Nährsalze in beiden Kleiensorten enthalten sind :

	Waizenkleie	*Roggenkleie*
Phosphorsäure	24,8	21,03
Kali	30,12	23,08.

Phosphors.	Kalk	43,93	50,96.
„	Bittererde		
„	Eisen		

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dafs nahe die ganze Hälfte der Nährsalze, die im Mehle fehlen, aus phosphorsaurem Kalk und Bittererde bestehen, und dafs es dieser Mangel an den Phosphaten der alkalischen Erden im Mehle sein mufs, welcher sich in der Ernährung besonders fühlbar macht, weil diese für die Bildung, Vermehrung und Erhaltung des Knochengerüstes ganz unentbehrlich sind.

In der Thierzucht hat man in dieser Beziehung sehr bemerkenswerthe Erfahrungen gemacht.

In einem am 27. März 1867 in Dresden gehaltenen Vortrage „über die Ernährung vom chemischen Standpunkte“ bespricht Dr. Haubner den Einflufs der Salze auf den körperlichen Zustand der Thiere, und hebt namentlich die hohe Bedeutung der Phosphate hervor: „Wenn Thiere nur mit Kartoffeln und Rüben, die nur sehr wenig Phosphate enthalten, gefüttert werden, so gehen sie im Ernährungszustande zurück, werden schwach, hinfällig und morsch in den Knochen. Sie nehmen alsbald aber zu, wenn sie nur phosphorsauren Kalk bekommen, um so mehr, wenn gleichzeitig Proteïnverbindungen gegeben werden. Man glaubt hierdurch die Thiere gröfser und kräftiger zu machen. Riesen wird man nicht erziehen können, aber Zwergwuchs, Verkrümmung der Wirbelsäule und der Extremitäten lassen sich durch Darreichung hinlänglicher Mengen von phosphorsaurem Kalk verhüten. Füttert man Tauben mit Getreide ohne Kalk, so sterben sie alsbald; eben so kümmern Kälber und Ferkel, wenn man ihnen diesen entzieht.“

Sehr merkwürdige Erfahrungen über den Einflufs des Mangels an Nährsalzen auf die Ausbildung und Fortentwickelung besonders jugendlicher Thiere (Fohlen) sind kürzlich

von Professor Dr. Roloff in Halle in Virchow's Archiv bekannt gemacht worden.

Diese Thatsachen haben einen hohen Werth, und ihre Bedeutung für die Ernährung der Menschen läfst sich nicht verkennen, wenn man beachtet, dafs das Brod, in Deutschland wenigstens, weitaus die überwiegende Nahrung der Bevölkerung auf dem Lande ist. Viele Aerzte haben, wie ich glaube mit allem Recht, die nächste Ursache der Entstehung des Scorbuts auf Schiffen in dem Genufs des Salzfleisches gesucht, welches, da dem Fleische beim Einsalzen ein Theil der Phosphate entzogen wird, weniger von diesen Nährsalzen als das frische Fleisch enthält; aber der Scorbut kommt auch in Gefängnissen vor, in welchen das Salzfleisch keinen Bestandtheil der Diät der Gefangenen ausmacht, und es liegt hier nahe genug, die Entstehung des Scorbuts mit dem Mangel an Phosphaten im Brod und in den Mehl- und anderen Speisen in Verbindung zu bringen.

Es ist klar, dafs wenn wir dem Waizen- und Roggenmehl anstatt der Kleie die Nährsalze derselben wieder zufügen, dafs wir damit in beiden Mehlsorten den ursprünglichen Nährwerth des Korns wiederherzustellen vermögen, und wenn man erwägt, dafs der Nährwerth des Mehls mindestens um 12 pC., oft 15 pC. kleiner ist, als der des Korns, so gewinnt diese Wiederherstellung eine grofse nationalökonomische Bedeutung, denn der Erfolg in der Praxis der Ernährung ist alsdann genau so, wie wenn alle Felder in einem Lande $^1/_7$ bis $^1/_8$ mehr Korn geliefert hätten; mit derselben Menge Mehl wird durch diese Ergänzung eine gröfsere Anzahl Menschen gesättigt und ernährt werden können.

Auf dieser Betrachtung beruht die Darstellung des Backpulvers von Professor Horsford in Cambridge in Nordamerika, die ich für eine der wichtigsten und segensreichsten

Erfindungen halte, welche in dem letzten Jahrzehent gemacht worden sind.

Ich habe mich seit 8 Monaten eingehend mit der Darstellung und Anwendung dieses Backpulvers beschäftigt, und mir die volle Ueberzeugung verschafft, dafs damit ein ausgezeichnetes Brod von vortrefflichem Geschmack erhalten wird, und ich glaube, Vielen einen Dienst zu erweisen, wenn ich meine gewonnenen Erfahrungen darüber veröffentliche; es enthält die Nährsalze der Kleie in einer solchen Form, dafs es die Anwendung des Sauerteigs oder der Hefe in der Brodbereitung völlig entbehrlich macht.

Das Horsford'sche Backpulver besteht aus zwei Präparaten in Pulverform, einem Säure- und einem Alkalipulver; das eine enthält Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk und Bittererde, das andere ist doppelt-kohlensaures Natron; beide Pulver sind weifs, mehlartig und jedes für sich in einem Umschlage verpackt; zum Gebrauche dient ein kleines Mafsgefäfs aus Weifsblech in der Form von zwei am Boden zusammengefügten stumpfen Kegeln von ungleicher Gröfse. Wenn man Brod bereiten will, so wird für jedes Pfund Mehl das kleine Mäschen mit doppelt-kohlensaurem Natron und das gröfsere mit der Phosphorsäure gefüllt und beide mit dem Mehle sehr sorgfältig gemischt, sodann das zur Teigbildung erforderliche Wasser zugesetzt, der Teig geformt und ohne viel zu warten die Leibe in den Ofen geschossen. Man kann damit leicht, wenn der Ofen vorher geheizt worden ist, in $1^1/_2$ bis 2 Stunden fertiges Brod haben. Der Vorgang ist leicht verständlich; wenn die beiden Präparate mit dem Mehle gemischt sind, so tritt während der Teigbildung eine gegenseitige Zersetzung derselben ein; die Phosphorsäure verbindet sich mit dem Natron und treibt die Kohlensäure aus, welche den Teig aufbläht und beim Backen das Brod porös macht.

Phosphorsäure in Gestalt eines weifsen trockenen Pulvers wird Manchem ein Räthsel sein; in der That liegt darin der Kern der Sache. Horsford bereitet seine Phosphorsäure aus sehr gut gewaschenen reinen, bis zur vollständigen Weifse gebrannten Knochen, welche bekanntlich aus phosphorsaurem Kalk und Bittererde bestehen; sie werden fein gepulvert, mit einer genau bemessenen Menge Schwefelsäure digerirt, so dafs zwei Drittel des vorhandenen Kalks neutralisirt und zwei Drittel der Phosphorsäure in Freiheit versetzt werden; der gebildete Gyps wird durch Filtration von der sauren Flüssigkeit getrennt und diese bis zur Honigconsistenz eingedampft; nach dem Erkalten erstarrt sie zu einer weichen, krystallinischen Masse, welche aus saurem phosphorsaurem Kalk (und Bittererde) besteht.

Es ist hier nicht der Ort, auf die Darstellung dieser Verbindung näher einzugehen, da sie sich in jedem Lehrbuche der Chemie beschrieben findet.

Vor dem Erstarren wird der honigdicken sauren Masse feingepulvertes reines Stärkmehl zugemischt, so dafs ein fester, bröcklicher Teig entsteht, der in diesem Zustande in einem warmen Trockenraume vollständig von allem Wasser befreit werden kann; man hat alsdann eine schneeweifse, feste Masse, die sich leicht in das feinste Pulver verwandeln läfst; sie zieht, richtig bereitet, kein Wasser an und darf auch in feuchter Luft nicht schmierig werden. Diefs ist die Säure des Horsford'schen Backpulvers; sie wird, wie man sich in der chemischen Sprache ausdrückt, auf das doppeltkohlensaure Natron gestellt, das ist, man ermittelt wie viel von dem Säurepulver nöthig ist, um ein gegebenes Gewicht doppelt-kohlensaures Natron so zu neutralisiren, dafs die Mischung eine schwach saure Reaction behält; auf 1 Gewichtstheil doppelt-kohlensaures Natron braucht man in der Regel $2^1/_2$ Gewichtstheile von dem Säurepulver, oder auch

3 bis $3^1/_2$ Gewichtstheile, wenn dieſs mehr Stärkmehl enthält.

Die Anwendung des doppelt-kohlensauren Natrons ist für die Brodbereitung praktisch vielleicht zu rechtfertigen, allein der Theorie entsprechend sollte doppelt-kohlensaures Kali dazu genommen werden; das im Mehl fehlende Alkali ist nämlich Kali und nicht Natron. Der Geschmack des mit dem Kalisalze dargestellten Brodes ist auffallend verschieden von dem mit dem Natronsalz bereiteten; das erstere ist weit wohlschmeckender, aber der Preis des doppelt-kohlensauren Kali's ist über viermal höher als der des Natronsalzes und seine Anwendung vertheuert das Brod. Dieser Umstand ist offenbar der Grund, warum Horsford das Natronsalz und nicht das Kalisalz in sein Backpulver aufnahm.

Ich habe gefunden, dafs sich das doppelt-kohlensaure Kali durch Chlorkalium in allem Brode ersetzen läfst, welches bei seiner Zubereitung einen Zusatz von Kochsalz empfängt, wie dieſs in den meisten Ländern üblich ist; denn beim Zusammenbringen von Kochsalz mit doppelt-kohlensaurem Kali setzen sich beide Salze um in doppelt-kohlensaures Natron und in Chlorkalium; eine kalt gesättigte Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali erstarrt, wenn Kochsalz zugesetzt wird, zu einem Brei von doppelt-kohlensaurem Natron, während Chlorkalium in der Flüssigkeit bleibt. Eine ganz gleiche Zersetzung geht in dem kochsalzhaltigen Backpulver, welches mit doppelt-kohlensaurem Kali bereitet ist, vor. Mit einer Mischung von doppelt-kohlensaurem Natron mit Chlorkalium zu gleichen Aequivalenten erreicht man also denselben Zweck; das Chlorkalium ist aber seit der Entdeckung der Kalisalzlager in Stafsfurt eines der wohlfeilsten Kalisalze und seine Anwendung hat keinen merklichen Einfluſs auf den Preis des Brodes. Wenn man nun weifs, wie viel Säurepulver nöthig ist, um einen Gewichtstheil doppelt-kohlensaures Natron zu

neutralisiren, so ist es jetzt leicht, ein theoretisch richtig bereitetes Backpulver herzustellen.

Nach den von mir angestellten Versuchen hat man zur Herstellung eines guten Brodes auf 100 Pfd. bayr. Mehl = 112 Zollpfunde 1 Zollpfund doppelt-kohlensaures Natron nöthig. Angenommen, man habe gefunden, dafs zur Neutralisation von 1 Gewichtstheil doppelt-kohlensauren Natrons 3 Theile Säurepulver erforderlich seien, so berechnet sich die Zusammensetzung des zu 1 Centner = 112 Zollpfund Mehl erforderlichen Backpulvers mit Zusatz von einer dem Natronsalz äquivalenten Menge Chlorkalium wie folgt :

Gewicht des Backpulvers für 1 Centner Mehl.

Säurepulver	*Alkalipulver*
1500 Grm.	500 Grm. doppelt-kohlensaures Natron
	443 „ Chlorkalium
	943 Grm.

Setzt man zur Herstellung einer einfacheren Zahl dem Alkalipulver 57 Grm. Kochsalz zu, so hat man also zu 100 Pfd. Mehl 3 Zollpfunde Säurepulver und 2 Pfd. Alkalipulver nöthig; zu 1 Pfd. Mehl 15 Grm. des ersteren und 10 Grm. vom anderen nöthig.

Auf 100 Pfd. Zollgewicht berechnen sich :

Säurepulver	*Alkalipulver*
1338 Grm.	446 Grm. doppelt-kohlensaures Natron
	395 „ Chlorkalium
	841 Grm.

Um runde Zahlen zu haben, kann man dem Säurepulver 62 Grm. Stärkmehl und dem Alkalipulver 59 Grm. Kochsalz zusetzen, in welchem Falle also zu einem Pfund Mehl 14 Grm. in dem ersteren und 9 Grm. von dem Alkalipulver genommen werden müssen.

Was die Anwendung des Backpulvers zur Brodbereitung betrifft, so ist die einfachste Methode die, dafs man das dem Gewichte des Mehls entsprechende abgewogene Backpulver

mit einer Handvoll Mehl mischt, und mittelst eines feinen Siebes in das Mehl einsiebt, während beide beim Einsieben und nachher noch sehr sorgfältig miteinander gemengt werden; von der innigen Mischung des Mehles mit dem Pulver hängt die mehr oder weniger poröse Beschaffenheit des Brodes ab. Man setzt alsdann der Mischung Wasser zu, um den Teig zu bilden, formt ohne viel zu kneten die Laibe und schiefst sie in den Ofen. Die richtige Temperatur zum Backen mufs durch ein paar Backversuche ermittelt werden; ist der Ofen zu heifs, so reifsen die Laibe und bekommen Kröpfe.

Das nach dieser Methode bereitete Brod ist von schönem Aussehen, aber schwerer wie das gewöhnliche Bäckerbrod; das letztere ist grofsblasig und fällt durch sein gröfseres Volumen mehr in die Augen.

Nach der folgenden Methode, die allerdings etwas umständlicher ist, erhält man mit dem Backpulver ein dem schönsten Bäckerbrode ähnliches Brod. Man theilt das Mehl und das zur Teigbildung erforderliche Wasser in zwei gleiche Theile, setzt der einen Hälfte Wasser das Säurepulver und der anderen Hälfte Wasser das Alkalipulver zu und rührt von Zeit zu Zeit um. Das Wasser, welches dem Säurepulver zugesetzt wird, kann heifs sein, das andere mufs kalt gehalten werden. Man knetet jetzt die eine Hälfte Mehl mit dem Säurewasser und sodann die andere Hälfte mit der Lösung des Alkalipulvers zum Teige an, und wenn diefs geschehen ist, knetet man beide Teige miteinander zusammen. Wenn die Teige zu steif werden, so setzt man etwas Wasser, bei zu weichem Teig etwas Mehl zu. Auf 100 Zollpfund Mehl hat man in der Regel 32 bis 33 Liter Wasser nöthig. Bei Anwendung dieses Verfahrens verliert der Teig kein oder nur wenig Gas. Hierbei ist die sorgfältige Mischung

beider Teige von Wichtigkeit; geschieht sie nachlässig, so bekommt das Brod hie und da braune Streifen.

In Fällen, wo man keinen Sauerteig hat und für Haushaltungen, in denen man das saure Bäckerbrod nicht liebt, liegt der Vortheil, den die Verwendung des Backpulvers bringt, auf der Hand; die Einwendung, dafs das Brod hierdurch vertheuert werde, hat für den Einsichtigen wenig Gewicht; man erhält durchschnittlich 10 bis 12 pC. mehr Brod als beim gewöhnlichen Verfahren, wodurch schon ein Theil der Ausgabe für das Backpulver gedeckt wird; aber der Hauptvortheil beruht in der gröfseren Nahrhaftigkeit des damit gewonnenen Brodes, die man, um eine richtige Rechnung zu machen, mit in den Ansatz bringen mufs.

Im Grofsen bereitet kann das Pfund Backpulver kaum höher als 15 bis 18 Kreuzer kommen, und wenn man sich denkt, dafs 100 Pfd. Mehl nur 10 pC. an Nährwerth dadurch gewonnen, so ist die ganze Ausgabe für das Backpulver schon im Brode gedeckt. Darüber mufs man Versuche und die Erfahrung entscheiden lassen.

Mit der Anwendung des Backpulvers zu Küchengebäcke habe ich mich nicht weiter beschäftigt; in den Vereinigten Staaten wird übrigens das Horsford'sche Backpulver zu jeder Art von Gebäcke verwendet, am Meisten im Gebrauche ist das dort im Handel vorkommende „Self raising flour", eine zum Brodbacken dienende Mehlsorte, welche das fertige Backpulver im richtigen Verhältnisse bereits beigemischt enthält. Die Hausfrauen in New-York kaufen dieses Mehl, formen mit Wasser den Teig und backen die Laibe in ihren Küchenöfen. Nach einer Mittheilung von meinem Freunde und früheren Schüler Horsford sind im vorigen Jahre 1 Million Pfunde von seinem Backpulver verkauft worden; er hat seine Professur in Cambridge jetzt aufgegeben, um sich ganz der Fabrikation desselben zu widmen. Ich bin

kaum zweifelhaft darüber, dafs das neue Backverfahren, wenn auch erst im Verlauf von ein paar Jahren, von der Bäckerei aufgenommen werden wird. Mit dem Ausschlufs des Gährungsprocesses fällt das Haupthindernifs hinweg, welches dem industriellen Betriebe des Bäckergewerbes entgegenstand; dieser Vortheil kann nicht hoch genug angeschlagen werden. Das Brod kann mit Hülfe des neuen Backverfahrens wie Schiffszwieback fabrikmäfsig bereitet werden, ähnlich wie diefs in den grofsen Bäckereien in Portsmouth geschieht, wo drei Arbeiter, einer am Ofen und zwei an der Knetmaschine, genügen, um 20,000 und mehr Rationen Zwieback täglich herzustellen.

Für eine Armee im Felde und für die Brodbereitung auf Schiffen scheint mir dieses neue Backverfahren von besonderer Wichtigkeit zu sein, und es wäre sehr wünschenswerth, wenn die Verwaltungsbehörden von Gefängnissen und Armenhäusern in Beziehung auf die Ermittelung des Nährwerthes des mit Backpulver bereiteten Brodes Erfahrungen sammeln möchten.

Meine früheren Artikel über Brodbereitung in diesen Annalen haben mir durch Anfragen um nähere Auskunft und Belehrung eine solche Fluth von Belästigungen zugezogen, dafs ich, um diese in Zukunft zu vermeiden, zwei der ausgezeichnetsten Fabrikanten chemischer Producte, die Herren G. E. Zimmer in Mannheim und L. C. Marquart in Bonn, veranlafst habe, beide Pulver nach meiner Vorschrift darzustellen; nach den von ihnen empfangenen Proben ist beiden die Darstellung vortrefflich gelungen, und die Personen, welche geneigt sind, sich mit diesem neuen Backverfahren zu beschäftigen, dürfen sich nur an sie wenden, um sowohl das Material als eine genaue Vorschrift zu dessen Anwendung von ihnen zu bekommen.

Ueber den Kaligehalt der Asche einiger Holzpflanzen in Australien;

von *Ferd. von Müller*,
Director des botanischen Gartens in Melbourne.

(Briefliche Mittheilung.)

Ich habe es für nützlich gehalten, den Kaligehalt der in Australien am Weitesten verbreiteten Bäume bestimmen zu lassen. Auf den unten folgenden drei Tabellen findet sich der Wassergehalt der frischen, der Aschengehalt der frischen und getrockneten Pflanzentheile verzeichnet, ferner das Verhältnifs der löslichen zu den unlöslichen Bestandtheilen der Asche, der Gehalt der frischen und getrockneten Pflanzensubstanz an Kali, der Kaligehalt und die Menge der löslichen Salze in der Asche und zuletzt die Farbe der Asche. Ich denke, dafs die Bekanntschaft damit nicht blofs in industrieller Hinsicht von Interesse ist. Die Analysen sind von Herrn Christ. Hoffmann unter meiner Obhut in meinem Laboratorium ausgeführt worden.

Demnächst soll der Gehalt an Natron in einigen unserer weitverbreiteten Strandgewächse festgestellt werden, so wie auch die Menge des Broms und Jods in unseren riesigen Seetangen.

Tabelle I.

Blätter.

Systematischer Name der Holzpflanze	Feuchtigkeit in 100 Theilen		Aschengehalt in 100 Theilen		Verhältniss der löslichen zu den unlöslichen Bestandtheilen der Asche		Kali in 100 Theilen, von				Farbe der Asche
					in Wasser						
	Wasser	Trocken-Substanz	Blätter frisch	Blätter trocken	löslich	unlöslich	frischen Blättern	trockenen Blättern	Asche	d. löslichen Theil der Asche	
Casuarina quadrivalvis . . .	55,08	44,92	1,95	4,34	35,81	64,19	0,21	0,48	11,07	30,91	schwach grau
Casuarina leptoclada	51,50	48,50	1,81	3,73	44,74	55,26	0,31	0,65	17,36	38,80	schwach röthlich-grau
Banksia Australis	52,31	47,69	2,53	5,30	20,59	79,41	0,21	0,44	8,26	40,12	schwach grau
Acacia mollissima	53,75	46,25	3,00	6,49	23,07	76,93	0,19	0,41	6,34	27,48	weifs-gelblich
Melaleuca ericifolia	57,81	42,19	2,80	6,64	35,41	64,59	0,15	0,37	5,56	15,98	röthlich-grau
Eucalyptus globulus	49,69	50,31	2,94	5,84	17,75	82,25	0,31	0,62	10,60	59,72	schwach grau
„ rostrata	48,98	51,02	3,08	6,04	22,66	77,34	0,42	0,82	13,61	60,06	schwach grau
„ viminalis	58,19	41,81	1,75	4,18	47,42	52,58	0,48	1,15	27,65	58,31	schwach röthlich-grau
„ melliodora	50,75	49,25	2,28	4,63	39,79	60,21	0,40	0,81	17,46	43,88	weifs-gelblich
„ obliqua	57,62	42,38	1,56	3,68	33,09	66,91	0,21	0,50	13,67	41,31	weifs-gelblich

Der Wassergehalt der Blätter von Melaleuca ericifolia und der Eucalyptusarten ist durch den Verlust von flüchtigem Oel, welches diese Blätter enthalten, etwas gröfser ausgefallen, als er ist; bei den Blättern von Eucalyptus globulus, welche am Reichsten an flüchtigem Oele sind, kann der Mehrbetrag 0,72 pC. erreichen.

Tabelle II.

Zweige und Zweigholz mit der Rinde.

Systematischer Name der Holzpflanze	Feuchtigkeit in 100 Theilen		Asche in 100 Theilen von		Verhältniss der löslichen zu den unlöslichen Bestandtheilen		Kali in 100 Theilen, von				Farbe der Asche
	Wasser	Trocken-Substanz	frischem Zweigholz mit Rinde	trockenem Zweigholz mit Rinde	in Wasser löslich	in Wasser unlöslich	frischen Zweigen u. Zweigholz mit Rinde	trockenen Zweigen mit Rinde	Asche	in d. löslichen Bestandtheilen der Asche	
Casuarina quadrivalvis . . .	40,62	59,38	2,34	3,94	7,98	92,02	0,07	0,12	3,13	39,22	weiss-gelblich
Casuarina leptoclada	36,87	63,13	1,56	2,47	14,33	85,67	0,13	0,21	8,46	59,04	schwach röthlich-grau
Banksia Australis	49,28	50,72	1,21	2,38	19,94	80,06	0,08	0,15	6,36	31,89	desgleichen
Acacia mollissima	45,12	54,88	1,72	3,13	17,71	82,29	0,16	0,29	9,33	52,68	sehr schwach grau
Melaleuca ericifolia	48,94	51,06	2,45	4,80	20,81	79,19	0,14	0,28	5,95	28,59	braun m. Stich in's Graue
Eucalyptus globulus	46,56	53,44	2,00	3,74	12,86	87,14	0,14	0,26	7,08	55,05	schwach braun-grau
„ rostrata	44,56	55,44	1,87	3,37	11,87	88,13	0,11	0,19	6,74	48,36	desgleichen
„ viminalis	47,69	52,31	1,84	1,60	20,20	79,80	0,09	0,18	11,13	55,10	desgleichen
„ melliodora	39,87	60,13	2,19	3,64	11,37	88,63	0,08	0,13	3,59	31,57	weiss-gelblich
„ obliqua	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Tabelle III.

Stammholz ohne Rinde.

Systematischer Name der Holzpflanze	Feuchtigkeit in 100 Theilen		Asche in 100 Theilen		Verhältnifs der löslichen zu den unlöslichen Bestandtheilen der Asche		Kali in 100 Theilen, von				Farbe der Asche
	Wasser	Trocken-Substanz	Stammholz ohne Rinde frisch	Stammholz ohne Rinde trocken	in Wasser löslich	in Wasser unlöslich	Stammholz ohne Rinde frisch	Stammholz ohne Rinde trocken	Asche	löslichen Bestandtheile der Asche	
Casuarina quadrivalvis	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
„ leptoclada	—	—	—	0,59	53,98	46,02	—	0,20	33,94	62,87	leicht röthlich
Banksia Australis	—	—	—	1,06	60,11	39,89	—	0,29	27,60	45,91	schieferfarbig
Acacia mollissima	38,97	61,03	0,50	0,82	16,34	83,66	0,05	0,08	9,77	59,79	weifs, etwas grau
Melaleuca ericifolia	46,88	53,12	0,78	1,47	50,81	49,19	0,11	0,20	13,73	27,02	röthlich
Eucalyptus globulus	52,19	47,81	0,37	0,77	26,16	73,84	0,06	0,12	15,79	60,36	weifs mit gelblichem Ton
„ rostrata	51,25	48,75	0,18	0,37	48,76	51,24	0,05	0,10	27,88	7,18	hellbraun
„ viminalis	44,56	55,44	0,44	0,79	17,27	82,73	0,05	0,08	10,60	61,88	schwach gelblich
„ melliodora	32,25	67,75	0,75	1,11	6,50	93,50	0,02	0,04	3,36	51,69	weifs
„ obliqua	—	—	—	0,14	31,92	68,08	—	0,03	19,01	59,55	schwach röthlich

Diese Stammholzaschen waren, mit Ausnahme der von Acacia mollissima und Melaleuca ericifolia, nicht von denselben Bäumen, von welchen die Asche der Blätter und Zweige in den beiden anderen Tabellen gewonnen war.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

31) Ueber phosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniak;

von *R. A. Metzner*, Stud. pharm.

Versuche zur Darstellung von Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit Kupferoxyd und mit überschüssigem Ammoniak scheinen bis jetzt nicht angestellt worden zu sein. Schwarzenberg *) erwähnt nur eines pyrophosphorsauren Kupferoxyds mit Kupferoxyd-Ammoniak, welches durch Lösung des pyrophosphorsauren Kupferoxyds in Ammoniak und Alkoholzusatz gewonnen wird. Auf Veranlassung des Herrn Professor Heintz habe ich versucht, in ähnlicher Weise eine analoge Verbindung der gewöhnlichen Phosphorsäure darzustellen. Bevor ich jedoch hierzu schritt, schien es mir von Interesse, die Zusammensetzung des durch Fällung einer verdünnten Lösung von 3 Mol. Kupfervitriol mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von 2 Mol. gewöhnlichen phosphorsauren Natrons erhaltenen Niederschlags, welcher zu den weiteren Versuchen dienen sollte, zu ermitteln.

Durch Rammelsberg **) ist bereits festgestellt, dafs der bei stark überschüssigem Kupfersalz entstehende Niederschlag aus drittel-, der bei minder überwiegendem Kupfersalz entstehende aus dreiachtel-, endlich der bei überwiegendem Natronsalz entstehende aus dreifünftel-phosphorsaurem Kupferoxyd besteht, während die Analyse des nach

*) Diese Annalen LXV, 157.

**) Pogg. Annalen LXVIII, 388.

obigen Gewichtsverhältnissen dargestellten, vollkommen luftrockenen Niederschlags zu folgenden Resultaten führte :

I. 0,961 Grm. des Salzes lieferten 0,4915 Kupfersulfür und 0,505 pyrophosphorsaure Magnesia.

II. 0,861 Grm. desselben verloren beim Glühen 0,130 Wasser.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet
Kupferoxyd	51,14	50,4 CuO
Phosphorsäure	33,61	33,9 P^2O^5
Wasser	15,10	15,7 H^2O
	99,85	100,0.

Die scheinbar sehr complicirte Zusammensetzung dieses Körpers findet ihren Ausdruck in der folgenden ziemlich einfachen Formel :

$$\left(\begin{matrix}(PO)^3\\ Cu^4, H\end{matrix}\right\}O^9 + 5\,H^2O\Big)$$

Rammelsberg giebt für das von ihm analysirte phosphorsaure Kupferoxyd die Formel: $8\,CuO,\ 3\,PO^5 + 7\,HO$ an; die Differenz liegt im Wesentlichen nur in dem Wassergehalt. Sie ist wohl durch die verschiedene Methode, die Verbindung zu trocknen, veranlafst. Rammelsberg hat sein Präparat, wie den phosphorsauren Baryt (a. a. O. S. 385), wahrscheinlich in erwärmter Luft getrocknet, während das von mir analysirte Salz nur bei Sommertemperatur an der Luft vom Wasser befreit worden ist.

Dieses phosphorsaure Kupferoxyd löste ich, nachdem es vollständig ausgewaschen, in einer möglichst geringen Menge concentrirter Ammoniakflüssigkeit, gofs auf die Lösung ein ihrem Volumen gleiches Volumen ammoniakhaltigen Alkohols, der durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in absoluten Alkohol erhalten war, und überliefs das Ganze der Ruhe. Nach Verlauf von einigen Wochen hatten sich drei Schichten gebildet : zu unterst eine dunkelblaue, dickflüssige, darüber eine weniger intensiv blaue, schon alkoholhaltige, und zu oberst eine nur aus ammoniakhaltigem Alkohol bestehende.

Nachdem ich den Alkohol vorsichtig abgegossen, mischte ich das Uebrige mit so viel Ammoniakflüssigkeit, dafs sich die dunkelblaue Schicht wieder löste, und gofs den ammoniakalischen Alkohol wieder darüber.

In der so verdünnten Flüssigkeit schieden sich nach abermaligem Verlauf von einigen Wochen, indem die Diffusion beider Schichten durch öfteres sanftes Hin- und Herbewegen befördert wurde, deutliche Krystalle von himmelblauer Farbe aus, die dem zwei- und eingliederigen Systeme angehörten. An denselben tritt neben der Säule eine unter einem Winkel von etwa 65° gegen die senkrechte Axe geneigte schiefe Endfläche auf, und meist ist die Säule, seltener die schiefe Endfläche vorwaltend entwickelt. Fast immer finden sich jedoch Zwillingskrystalle, indem zwei Individuen mit der stumpfen Säulenkante zusammengewachsen sind. Sind sie durcheinander gewachsen, so sind sie durch den, durch die Endfläche gebildeten einspringenden Winkel doch noch deutlich erkennbar.

Die Krystalle lösen sich leicht und vollständig in kaltem Wasser mit intensiv blauer Farbe, riechen stark nach Ammoniak und verlieren dasselbe zum gröfsten Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in unverschlossenen Gefäfsen, indem sie dabei zerfallen und ein bläulich-weifses Pulver zurücklassen.

Die quantitative Analyse ergab Folgendes :

I. 1,130 Grm. lieferten 0,145 Kupfersulfür und 0,578 pyrophosphorsaure Magnesia.

II. 0,447 Grm. gaben 0,6995 Platin.

III. 0,778 Grm. lieferten 0,097 Kupfersulfür und 0,394 pyrophosphorsaure Magnesia.

IV. 0,535 Grm. gaben 0,8162 Platin.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Kupferoxyd	12,83	—	12,47	—	12,65	12,19	CuO
Ammoniak	—	26,95	—	26,28	26,61	26,10	NH^3
Phosphorsäure	32,76	—	32,31	—	32,53	32,70	P^2O^5
Wasser	—	—	—	—	28,21	29,01	H^2O
					100,00	100,00.	

Aus Vorstehendem ergiebt sich die Formel:

$$Cu\begin{matrix}(PO)^2\\(NH^4)^7\end{matrix}O^9 + 3\,NH^3 + 7\,H^2O.$$

Man darf nicht annehmen, dafs die analysirte Substanz nur ein Gemisch von phosphorsaurem Ammoniak mit phosphorsaurem Kupferoxyd-Ammoniak sei; denn dann hätten neben farblosen Krystallen des ersten Salzes blaue Krystalle des letzteren sichtbar sein müssen.

Die Substanz erschien aber in Farbe und Gestalt vollkommen homogen, so dafs dieselbe anzusehen ist als eine Verbindung von dreibasisch-phosphorsaurem Kupferoxyd-Ammoniak mit Ammoniak und Wasser.

Die von den Krystallen getrennte alkoholige phosphorsaure Kupferoxyd-Ammoniaklösung setzte nach kurzer Zeit noch mehr derselben Krystalle ab, die aber neben der schon erwähnten vorderen eine zweite etwas steilere hintere Endfläche zeigten, so wie Abstumpfungsflächen der scharfen und stumpfen Säulenkante, welche, oft sehr entwickelt, den Krystallen ein tafelförmiges Ansehen geben. Neben diesen Krystallen hatte sich wieder eine dickflüssige dunkelblaue Flüssigkeit gebildet, deren oberflächliche Untersuchung schon einen bedeutenden Mehrgehalt an Kupferoxyd ergab im Vergleich zur vorhandenen Phosphorsäure.

Es ist mir nicht gelungen, die offenbar darin enthaltene Verbindung in feste oder gar krystallisirte Form überzuführen. So viel ist aber gewifs, dafs dieselbe entweder aus Kupferoxyd-Ammoniak, oder aus einem an Phosphorsäure armen und an Kupferoxyd reichen phosphorsauren Kupfer-

oxyd-Ammoniak besteht, jenes wie dieses gemengt mit etwas von dem oben beschriebenen krystallisirten Salz.

Im ersteren Falle würde die Gleichung, welche die Bildung jener Krystalle erklärt, wenn man voraussetzt, dafs die Formel des in fester Form noch nicht bekannten Kupferoxyd-Ammoniaks $Cu\Theta + 2NH^3$ wäre, die folgende sein:

$$\left.\begin{matrix}(P\Theta)^5\\ Cu^4,H\end{matrix}\right\}\Theta^9, 16NH^3, 3H^2\Theta = \left(\left.\begin{matrix}(P\Theta)^3\\ Cu(NH^4)^7\end{matrix}\right\}\Theta^9 + 3NH^3\right) + 3(Cu\Theta + 2NH^3)$$

Der Versuch, das dreiachtel-phosphorsaure Kupferoxyd in die dreibasische Verbindung überzuführen, hat zu der Entdeckung einer anderen phosphorsauren Kupferoxyd-Ammoniak-Verbindung geführt. Ich kochte nämlich einen Theil desselben mit sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit und erhielt nach erfolgter Abkühlung kleine dunkelblaue Krystalle, die sowohl in Wasser wie in Ammoniak sehr schwerlöslich waren, deren Analyse ich jedoch noch nicht habe ausführen können, da es mir nicht gelang, dieselben von dem zu diesem Versuch in Arbeit genommenen Niederschlag, auf welchem sie sich gebildet, vollständig zu befreien. Ich hoffe über die nähere Untersuchung dieses Körpers später berichten zu können.

Halle, den 7. August 1868.

---

32) Ueber Verbindungen der Sulphate des Cadmiums und Zinks mit Ammoniak;

von *G. Müller*, Stud. pharm.

Der Versuch, eine Verbindung des neutralen schwefelsauren Cadmiumoxyds mit Ammoniak in Krystallen darzustellen, ist meines Wissens noch nicht gemacht worden. Ein

solches Salz kann aber genau in derselben Weise, wie die bekannte Verbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Ammoniak, leicht dargestellt werden.

Ich löste so viel des schwefelsauren Cadmiumoxyds in concentrirtem wässerigem Ammoniak, bis der anfänglich entstandene Niederschlag im Ueberschufs des Alkali's wieder gelöst wurde. Die klare filtrirte Flüssigkeit übergofs ich in einem Kolben vorsichtig mit dem doppelten Volumen ammoniakhaltigen wasserfreien Alkohols, um durch allmälige Diffusion beider Flüssigkeiten die Abscheidung von Krystallen zu bewirken. Allein obwohl ich den Kolben mehrere Wochen der Ruhe überlassen hatte, so war doch die Mischung der Flüssigkeiten eine nur sehr geringe gewesen. Als ich aber durch Umschütteln die Mischung bewerkstelligte, so schied sich am Boden des Kolbens eine dickflüssige Flüssigkeit ab, die in keiner Weise mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Mischung zu bringen war. Diese ölartige Substanz, welche ich von Zeit zu Zeit mit der darüber stehenden Flüssigkeit schüttelte, erstarrte im Verlauf einiger Tage zu einem krystallinischen Pulver, welches dieselben Eigenschaften der später erhaltenen Krystalle zeigte. Nachdem ich nämlich das krystallinische Pulver durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und kurze Zeit an der Luft hatte liegen lassen, löste ich dasselbe abermals in concentrirtem Salmiakgeist, übergofs die Lösung wie oben erwähnt mit Ammoniakalkohol, und gewahrte, wie im Verlauf weniger Tage sich wohl ausgebildete Krystalle am Rande und auf dem Boden des Kolbens abgeschieden hatten.

Die erhaltenen Krystalle gehören dem hexagonalen System an, und zwar ist neben einer meist kurzen sechsseitigen Säule die gerade Endfläche vorherrschend entwickelt, nach welcher noch Spaltbarkeit deutlich zu bemerken ist. An einzelnen Krystallen waren noch Flächen eines Dihexaëders anderer

Ordnung zwischen den Säulenkanten oder Endflächen als dreieckige Flächen sichtbar. Die Krystalle lösten sich leicht in Ammoniak und verdünnter Salzsäure; durch Wasser aber wurden sie unter Bildung eines basischen Salzes, welches sich in Gestalt eines flockigen, gallertartigen Niederschlags abschied, zersetzt, während schwefelsaures Ammoniak in Lösung ging. An der Luft dunsteten die Krystalle fortwährend Ammoniak aus und verloren bald ihre Krystallform, indem sie sich in ein weifses Pulver verwandelten.

Aus den angestellten Analysen ergab sich denn auch zur Genüge, dafs die Verbindung sich an der Luft nicht hält.

Es wurden im Zwischenraum von 14 Tagen zwei Analysen ausgeführt, während welcher Zeit die Krystalle in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Gefäfs aufbewahrt wurden, und folgende Resultate erhalten :

I. a. 0,660 Grm. lieferten 0,8385 Platin.
b. 1,240 Grm. lieferten 0,9185 schwefelsauren Baryt.
c. 1,211 Grm. lieferten 0,4805 Cadmiumoxyd.

II. a. 0,785 Grm. lieferten 0,9105 Platin.
b. 1,309 Grm. lieferten 0,9675 schwefelsauren Baryt.
c. 1,319 Grm. lieferten 0,5365 Cadmiumoxyd.

Der Wassergehalt wurde aus dem Verlust berechnet.

Aus diesen Analysen ergiebt sich folgende Formel für die mehrerwähnte Verbindung :

$$2\left(\begin{matrix}SO^2\\Cd\end{matrix}\right)O^2,\ 4NH^3),\ 5H^2O.$$

Es resultiren nämlich aus den Analysen folgende Zahlen :

	gefunden I.	II.	berechnet	
Ammoniak	21,82	19,91	21,18	$8\,NH^3$
Schwefelsäure	25,40	25,36	24,92	$2\,SO^3$
Cadmiumoxyd	39,68	40,68	39,88	$2\,CdO$
Wasser	13,10	14,05	14,02	$5\,H^2O$
	100,00	100,00	100,00.	

Zunächst ergiebt sich, dafs trotz der Aufbewahrung in einem verschlossenen Gefäfs das Salz Ammoniak verliert, und ferner, dafs es der oben erwähnten Kupferverbindung in Betreff des Verhältnisses zwischen Schwefelsäure, Metalloxyd und Ammoniak ganz analog constituirt ist, dafs es aber etwas mehr Krystallwasser enthält.

Um den Verwitterungsprocefs, dem die Krystalle des schwefelsauren Cadmiumoxyd-Ammoniaks an der Luft unterliegen, näher zu erforschen, habe ich das weifse Pulver, das daraus sich bildet, nachdem an demselben vermöge des Geruchsinns kein Ammoniak mehr wahrzunehmen war, einer Analyse unterzogen:

0,390 Grm. gaben 0,1005 Platin.

0,850 Grm. verloren bis nahe zum Glühen erhitzt 0,127, und der Rückstand, welcher in Wasser vollkommen löslich war, lieferte 0,8095 schwefelsauren Baryt.

Schwefelsäure	32,69
Cadmiumoxyd	52,37
Ammoniak	4,44
Wasser	10,50
	100,00.

Die Resultate dieser Analyse stimmen mit keiner einfachen Formel, und darf angenommen werden, dafs der Ammoniakgehalt bei noch längerem Liegen an der Luft sich noch mehr vermindert haben würde.

Auf gleiche Weise, wie ich das schwefelsaure Cadmiumoxyd-Ammoniak erhalten hatte, versuchte ich die analoge Verbindung des schwefelsauren Zinkoxyds darzustellen.

Solche Verbindungen des Zinkvitriols mit Ammoniak sind allerdings schon früher dargestellt worden, und zwar einmal von H. Rose *) durch Zuleiten von Ammoniak zu wasserfreiem Zinkvitriol, und dann von Kane **), welcher das Ammoniak-

*) Poggend. Annal. XX, 149.

**) Ann. de Chim. et de Phys. LXXII, 304.

gas in eine heifs gesättigte Zinkvitriollösung streichen liefs und dabei zwei verschiedene Verbindungen erhielt, je nachdem er sie bei höherer Temperatur oder in der Kälte entstehen liefs. Letztere Verbindung ist der von mir dargestellten im Wesentlichen gleich zusammengesetzt.

Die Darstellung dieses Körpers nach der von mir befolgten Methode mittelst Alkohol verursachte insofern einige Schwierigkeiten, als die ammoniakalische Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds, nachdem sie mit ammoniakhaltigem Alkohol übergossen war, bei weitem leichter jene dickflüssige Lösung abschied, welche letztere erst nach wiederholtem Uebergiefsen mit neuen Mengen concentrirten ammoniakhaltigen Alkohols zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Es war mir überhaupt bis jetzt noch nicht möglich, diese Verbindung in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten. So oft ich nämlich jenes krystallinische Pulver wieder in Ammoniak löste, gleichviel ob die Lösung concentrirt oder verdünnt war, es schied sich immer wieder eine so zu sagen ölartige Flüssigkeit am Boden ab. Ich befinde mich daher auch nicht in der Lage, über die Krystallform dieses Körpers nähere Angaben machen zu können; denn das krystallinische Pulver zog an der Luft sogleich Feuchtigkeit an und verdunstete fortwährend Ammoniak, so dafs dasselbe unter dem Mikroscop keine regelmäfsigen Flächen mehr erkennen liefs.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,555 Grm. lieferten 0,806 Platin.
II. 1,162 Grm. lieferten 0,3555 Zinkoxyd.
III. 0,581 Grm. lieferten 0,5175 schwefelsauren Baryt.
IV. 1,108 Grm. lieferten 0,9815 schwefelsauren Baryt.

Der Wassergehalt wurde aus dem Verlust berechnet.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten :

	gefunden: I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet	
Zinkoxyd	30,59			—	30,59	30,58	1 ZnO
Schwefelsäure	30,58			30,40	30,49	30,18	1 SO^3
Ammoniak	25,01			—	25,01	25,65	4 NH^3
Wasser	13,82			—	13,91	13,59	2 H^2O
	100,00				100,00	100,00.	

Hieraus ergiebt sich die Formel :

$$\left(\begin{matrix}SO^3\\Zn\end{matrix}\right\}O^2,\ 4NH^3\Big),\ 2\,H^2O.$$

Sonach waltet zwischen der Constitution der Cadmium- und Zinkverbindung nur der Unterschied ob, dafs erstere ein halbes Molecul Wasser mehr enthält, als diese. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak enthält dagegen nach den Analysen von Berzelius noch ein Molecul Wasser weniger, als die analysirte Zinkverbindung.

Halle, den 8. August 1868.

---

33) Ueber die Constitution der Triglycolamidsäure;

von *W. Heintz.*

In einem kurzen Aufsatz über die chemische Constitution der Glycolamidsäuren *) entwickelt Kolbe seine Ansicht über diese Körper, indem er die von mir aufgestellte **) verwirft, nach welcher diese Säuren als Ammoniake aufgefafst werden, in denen 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch äquivalente Mengen des einwerthigen Radicals der Glycolsäure

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}CH^2\\|\\CO\\|\\OH\end{matrix}$$ ersetzt sind.

*) Zeitschrift f. Chemie 1867, 47.

**) Diese Annalen CXXII, 257.

Die Gründe, weshalb er nicht geneigt ist, meine Deutung der Constitution derselben zu acceptiren, hat Kolbe leider nicht ausgesprochen; deshalb ist es mir unmöglich gemacht, durch kritische Beleuchtung derselben meiner Anschauungsweise Geltung zu verschaffen, um so mehr, als es mir ganz unerfindlich ist, welche Bedenken gegen dieselbe erhoben werden könnten. Indessen haben neuere Untersuchungen über die Triglycolamidsäure, die theils von Herrn W. Lüddecke*) unter meiner Leitung, theils von mir selbst ausgeführt sind, meine Ansicht durchaus bestätigt.

Allerdings könnte es scheinen, als wenn die von Lüddecke ermittelte Thatsache, dafs ein wesentliches Zersetzungsproduct der Triglycolamidsäure, welches bei ihrer trockenen Destillation entsteht, Dimethylamin ist, für Kolbe's Ansicht spräche, der aus derselben folgert, die Diglycolamidsäure müsse mit Natronkalk erhitzt zunächst Sarkosin (Methylglycocoll), dann Methylamin liefern. Würde die Triglycolamidsäure ähnlich zersetzt, so müfste aus ihr Dimethylglycocoll und aus diesem voraussichtlich Dimethylamin entstehen.

Allein bei dem erwähnten Versuch war Triglycolamidsäure nicht mit Natronkalk, sondern für sich der Destillation unterworfen worden und das erhaltene Product war offenbar saures kohlensaures Dimethylamin. Seine Bildung ist durch folgende einfache Gleichung erklärt:

$$\underset{\text{Triglycolamidsäure}}{C^6H^9NO^6} = \underset{\text{saures kohlens. Dimethylamin}}{C^3H^9NO^3} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{3\,CO}$$

Allerdings entstehen neben diesen Substanzen auch noch andere Zersetzungsproducte, wie Ammoniak, Wasser u. s. w. Die Bildung dieser erklärt sich jedoch durch die sehr ener-

*) Diese Annalen CXLVII, 172.

gische Zersetzungswirkung der Wärme, welche ein weiteres Zerfallen der erst erzeugten Producte veranlafst.

Trimethylamin kann bei der Zersetzung der Triglycolamidsäure, obgleich ihre Zusammensetzung ihr den Anschein giebt, als müsse sie in diese Basis und Kohlensäure zerfallen können, nicht entstehen, weil die Wirkung der sich bildenden Kohlensäure auf die zu bildende Basis die Erzeugung eines Ammoniumsalzes zur Folge hat. Das saure kohlensaure Trimethylamin enthält aber 11 Atome Wasserstoff, während der Triglycolamidsäure nur 9 Atome Wasserstoff eigen sind. Jenes kann also daraus nicht entstehen, wohl aber das saure kohlensaure Dimethylamin, welches, wie die Triglycolamidsäure, 9 Atome Wasserstoff enthält.

Uebrigens wäre der Umstand, dafs bei Einwirkung der Wärme auf ein Gemisch von triglycolamidsaurem Natron und Natronkalk Dimethylamin, auf ein Gemisch von diglycolamidsaurem Natron aber damit Methylamin entsteht, falls es sich bewahrheitet, eben so gut für meine Ansicht von der Constitution dieser Säure sprechend, wie für die Kolbe's. Der Unterschied der Ansichten liegt nur darin, dafs hier das Methyl in den betreffenden Säuren enthalten angenommen wird, dort aber es sich aus CH^2 der Säuren und H das Natronhydrat erst bilden mufs.

Ein anderer Versuch, welcher von W. Lüddecke ausgeführt worden, spricht entschieden für meine Ansicht von der Constitution der Triglycolamidsäure und gegen die Kolbe's.

Dieser nämlich giebt durch folgende Formeln ein Bild seiner Vorstellung von der Constitution der Triglycolamidsäure:

$$C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2N\end{matrix}\right\}[C^2O^2]O.HO = \text{Glycocoll.}$$

$$C\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^2\\H\end{matrix}\right\}N\Big\}\left[\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right]O^2.2HO = \text{Diglycolamidsäure.}$$

$$C^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}N\left[\begin{matrix}C^2O^2\\C^2O^2\\C^2O^2\end{matrix}\right]O^3, 3HO = \text{Triglycolamidsäure.}$$

Diese Formeln entsprechen folgenden Structurformeln :

$$\left.\begin{matrix}NH^2\\CH^2\\\Theta\Theta\\\Theta H\end{matrix}\right. = \text{Glycocoll.}$$

$$\left.\begin{matrix}\Theta H\\\Theta\Theta\\CH.NH.CH^2\\\Theta\Theta\\\Theta H\end{matrix}\right. = \text{Diglycolamidsäure.}$$

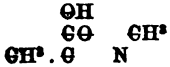
$$\left.\begin{matrix}\Theta H\\\Theta\Theta\\\Theta H.\Theta\Theta.C\\\Theta\Theta\\\Theta H\end{matrix}\right. \begin{matrix}CH^2\\N\\CH^2\end{matrix} = \text{Triglycolamidsäure.}$$

W. Lüddecke hat (a. a. O.) schon darauf hingewiesen, dafs die Körper, denen die beiden letzten Formeln zukommen, nur unter Veränderung der chemischen Structur der sie bildenden Stoffe entstehen können, selbst wenn man mit Kolbe annimmt, bei Einwirkung der Monochloressigsäure auf Glycocoll resp. Diglycolamidsäure geschehe die Bildung von Diglycolamidsäure resp. Triglycolamidsäure dadurch, dafs das Chlor jener Säure nicht den Ammoniakwasserstoff, sondern den im Radical CH^2 befindlichen Wasserstoff dieser Körper binde *).

Wird ein Körper von der Zusammensetzung der Triglycolamidsäure und der Structur, wie sie die letzt aufgestellte Formel darstellt, durch Wasserstoff so weit reducirt, dafs die Zusammensetzung des Reductionsproducts der empirischen Formel $C^6H^{11}N\Theta^4$ entspricht, so mufs, wenn man nicht auch

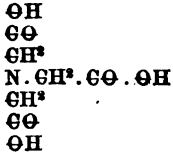
*) Beiläufig sei bemerkt, dafs diese Ansicht schon deshalb nicht haltbar ist, weil durch sie nicht erklärt wird, weshalb eine Tetra- und Pentaglycolamidsäure u. s. w. nicht oxydirt. Denn so gut wie der Methylenwasserstoff mufs auch der Methylwasserstoff durch den Monochloressigsäurerest ersetzt werden können und die Triglycolamidsäure enthält noch 6 Atome solchen Wasserstoffs.

bei diesem Vorgang wieder eine Umlagerung annehmen will, die Structur des neuen Körpers durch folgende Formel :



ausgedrückt werden. Der Körper aber, welcher von der Zusammensetzung, welche obige empirische Formel ausdrückt, sich nach den Versuchen von W. Lüddecke durch Reduction der Triglycolamidsäure bildet, ist identisch mit der auch durch die Einwirkung des Aethylamins auf Monochloressigsäure entstehenden Aethyldiglycolamidsäure, deren Structur entschieden nicht durch die eben aufgestellte Formel ausgedrückt werden kann. Denn sicher wird Niemand zweifeln, dafs diese Säure Aethyl, d. h. die Combination $\frac{CH^2}{CH^3}$ enthält, welche in jener Formel nicht vorkommt.

Nimmt man dagegen mit mir an, die Structurformel der Triglycolamidsäure sei :



so ist die Entstehung der Aethyldiglycolamidsäure durch Reduction derselben sofort leicht verständlich.

Ich glaube nicht, dafs angenommen werden könne, die Triglycolamidsäure entstehe aus der Diglycolamidsäure mittelst Monochloressigsäure unter Veränderung der chemischen Structur der Reste aus beiden Verbindungen, und bei der Reduction derselben zu Aethyldiglycolamidsäure finde wieder eine Rückveränderung der chemischen Structur statt. Ueberhaupt mufs man mit der Annahme solcher Structurveränderungen so viel als möglich kargen. Sie finden ja in der

That statt, das läfst sich nicht leugnen, allein die Zahl der Fälle solcher Art ist verhältnifsmäfsig doch nur sehr gering. Noch geringer aber ist die Zahl der Fälle, wo nach geschehener Aenderung der chemischen Structur bei einem Bildungsprocefs auf einfache Weise ein dann natürlich wieder mit Aenderung der chemischen Structur verbundener Rückbildungsprocefs möglich ist.

Die Thatsache, dafs die Triglycolamidsäure zu Aethyldiglycolamidsäure reducirt werden kann, mufs die Hoffnung erwecken, durch weitere Reductionswirkung Diäthylglycocoll und Triäthylamin zu erzeugen.

In der Erwartung, Zinn und Salzsäure werde stärker reducirend auf die Triglycolamidsäure wirken als Zink und Schwefelsäure, habe ich den betreffenden Versuch angestellt, allein ohne Erfolg. Nach selbst 14tägiger Einwirkung eines solchen Gemisches auf die in der Salzsäure gelöste Säure war ziemlich die ganze Menge Triglycolamidsäure unverändert geblieben. Nur eine kleine Menge Ammoniak war in der Mischung zu finden, welches aber wohl eher der Laboratoriumsluft, als einer Zersetzung der Triglycolamidsäure seinen Ursprung verdankte.

Wie ich früher nachgewiesen habe, kann die Triglycolamidsäure mit der Salzsäure eine wenn auch nur lose Verbindung eingehen. Vielleicht ist diefs der Grund, weshalb Reductionsmischungen, bei denen freie Salzsäure in Anwendung kommt, diese Säure unverändert lassen.

Bei einer Wiederholung des Versuchs, wie ihn W. Lüddecke schon ausgeführt hat, bei dem also verdünnte Schwefelsäure und Zink als Reductionsmittel Anwendung fand, gelang es nicht, obgleich die Reductionsmischung länger als einen Monat auf die Triglycolamidsäure eingewirkt hatte, weitere Reductionsproducte als Aethyldiglycolamidsäure zu erzielen. Ich vermuthe, dafs diese Säure deshalb nicht weiter

reducirt werden kann, weil sie schon mit Schwefelsäure eine Verbindung einzugehen vermag, in welcher sie jener Reductionswirkung besser Widerstand zu leisten im Stande ist. Bei der Destillation der möglichst von schwefelsaurem Zink durch Auskrystallisiren befreiten, mit überschüssigem Barythydrat versetzten Flüssigkeit ging eine kleine Menge Ammoniak über, welches schwach den Geruch einer Aethylbasis besafs, aus dem aber nichts als Ammoniumplatinchlorid erhalten werden konnte. Wenn überhaupt, so war doch nur eine so geringe Menge einer Aethylbasis vorhanden, dafs sie selbst als Platinverbindung nicht isolirt werden konnte.

Diäthylglycocoll in dem Reductionsproducte zu entdecken gelang ebenfalls nicht.

Jodwasserstoffsäure führte die Reduction nicht nur nicht weiter, sondern leitete vielmehr eine ganz andere Zersetzung ein.

Bei dem ersten Versuch wurde die 10 Stunden bei 150 bis 160° C. im zugeschmolzenen Rohr erhitzte Mischung von Triglycolamidsäure und Jodwasserstoffsäure mit Zink von freiem Jod befreit, das gebildete Jodzink mit kohlensaurem Kali zersetzt und das Filtrat der Destillation unterworfen.

Das Destillat lieferte mit Salzsäure verdampft eine verhältnifsmäfsig nicht geringe Menge Salmiak, der jedoch, wenn auch nur schwach, den Geruch nach einer Alkoholbasis ausstiefs. Indessen gelang es nicht, auch nur eine Spur einer anderen Platinverbindung als Platinsalmiak aus dem durch Platinchlorid in dem alkoholisch-ätherischen Auszuge erzeugten Niederschlage abzuscheiden.

Die Thatsache, dafs in dem Producte der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Triglycolamidsäure eine merkliche Menge Ammoniak unter Umständen gefunden wird, welche die Möglichkeit des Zutritts des Ammoniaks aus der Laboratoriumsluft gänzlich ausschliefsen, mufste nothwendig zu dem

Gedanken führen, dafs die Jodwasserstoffsäure, von der Triglycolamidsäure Ammoniak abspaltend, den Rest von drei Moleculen Oxäthylenoxyd so weit hydrogenisiren möchte, dafs Essigsäure entsteht.

In der That ist es gelungen, nachzuweisen, dafs das zweite Hauptproduct der Zersetzung Essigsäure ist.

Fügt man zu dem Producte der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Triglycolamidsäure, nachdem durch Zink die erstere und das entstandene Jod in Jodzink umgewandelt, durch Kochen mit Barythydrat das Ammoniak ausgeschieden, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und durch schwefelsaures Kupferoxyd der Baryt entfernt ist, metallisches Kupfer hinzu, so ist bei öfterem Schütteln nach einigen Tagen alles Jod als Kupferjodür ausgeschieden. Scheidet man dann das überschüssig zugesetzte Kupfer mit Schwefelwasserstoff ab und destillirt die von letzterem Reagens befreite Flüssigkeit, so geht ein saures Wasser über, das mit reinem kohlensaurem Natron gesättigt und auf ein kleines Volum gebracht alle Reactionen des essigsauren Natrons besitzt; d. h. essigsaures Silberoxyd giebt damit einen blätterig- oder nadelig-krystallinischen Niederschlag, Eisenchlorid eine tiefrothe Lösung, Schwefelsäure entwickelt daraus saure Dämpfe von dem Geruch der Essigsäure, Schwefelsäure und Alkohol in der Hitze Dämpfe von Essigäther.

Endlich habe ich auch Natriumamalgam als Reductionsmittel benutzt, aber ebenfalls keine günstigen Resultate erhalten.

Zu dem Versuch wurden 10 Grm. Triglycolamidsäure mit circa dem 40- bis 50-fachen Wasser übergossen und eine Legirung von 50 Grm. Natrium mit circa 6 bis 8 Pfund Quecksilber damit anhaltend geschüttelt. Anfänglich fand ebhafte Gasentwickelung statt, die aber mit allmäliger Lö-

sung der Triglycolamidsäure schwächer wurde. Ein in den Luftraum der Flasche eingeschobener, mit verdünnter Schwefelsäure benetzter Glasstab erzeugte bald schwache aber doch deutliche Nebel. Zuletzt wurde sogar in den Luftraum über der Mischung gebrachtes feuchtes Lackmuspapier, obgleich nur sehr langsam und schwach, so doch deutlich gebläut. Ammoniak- oder Triäthylamingeruch konnte indefs nicht beobachtet werden, vielleicht jedoch nur weil die Mischung den Geruch des Steinöls besafs, unter welchem das Natrium aufbewahrt worden war, und dadurch der Geruch der flüchtigen Basis verdeckt wurde.

Selbst nach 10tägiger Einwirkung, theils in der Kälte, theils im Wasserbade, war das Natriumamalgam noch ziemlich dickflüssig, und der Geruch nach Ammoniak oder Aethylbasen nicht merklich.

Als das Destillat der nach endlicher vollständiger Zersetzung des Natriumamalgams vom Quecksilber getrennten alkalischen Flüssigkeit in verdünnter Salzsäure aufgefangen und die erhaltene saure Lösung verdunstet war, hinterblieb nur eine sehr kleine Menge fester Substanz, während eine Probe des Rückstandes von der Destillation mit Schwefelsäure schwach übersättigt reichliche Mengen Triglycolamidsäure wieder fallen liefs.

Jener Rückstand bestand ganz aus Salmiak. Auf Zusatz von Platinchlorid entstand ein Niederschlag, der ganz in octaëdrische Krystalle von Platinsalmiak übergeführt werden konnte.

Diese Ammoniakbildung liefs vermuthen, dafs wie bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auch hier Essigsäure das andere Product der Zersetzung der Triglycolamidsäure sein werde. Der Versuch hat diese Vermuthung, soweit es bei der geringen Menge gebildeten Ammoniaks möglich war, bestätigt.

Die natronhaltige Flüssigkeit wird zum Zweck der Auffindung der Essigsäure mit Schwefelsäure etwas übersättigt und die ausgeschiedene Triglycolamidsäure getrennt. Man destillirt dann letztere, bis zu starkes Stofsen die Sicherheit der Operation beeinträchtigt, läfst schwefelsaures Natron und Triglycolamidsäure in der Kälte sich aussondern, destillirt die davon getrennte Flüssigkeit nochmals und wiederholt diese Operation, bis fast die ganze Flüssigkeit überdestillirt ist. Bei Verdunstung des mit kohlensaurem Natron genau neutralisirten Destillats blieb bei meinem Versuch eine Spur eines Natronsalzes, das auf Zusatz von verdünnter Säure deutlich Essigsäuregeruch ausstiefs, welcher durch einen Nebengeruch allerdings in Etwas verdeckt wurde. Weitere Versuche waren bei der geringen Menge vorhandener Substanz unmöglich.

Aus dem bei der Destillation der etwas Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit Rückständigen gelang es nicht, neben Spuren von Triglycolamidsäure noch eine andere organische Substanz aufzufinden.

Weiter habe ich zu ermitteln gesucht, in welcher Weise Natronkalk bei möglichst vorsichtiger Erhitzung auf Triglycolamidsäure zersetzend einwirkt.

Kocht man Triglycolamidsäure mit Natronhydratlösung ein, bis die Temperatur 200° C. beträgt, so destillirt ein alkalisch reagirendes Wasser ab, das mit Salzsäure und Platinchlorid eingedampft nur Ammoniumplatinchlorid liefert. Allein die Menge des gebildeten Ammoniaks ist, auch wenn die Erhitzung bei 200° C. lange Zeit fortgesetzt wird, nur sehr gering. Aus dem Rückstande kann Triglycolamidsäure in Menge wiedergewonnen werden.

Um daher eine vollkommenere Zersetzung einzuleiten, mufs die Temperatur noch über 200° gesteigert werden. In diesem Falle ist es aber vortheilhaft, die Mischung des tri-

glycolamidsauren Natrons mit Natronhydrat noch mit Aetzkalk zu mischen, und diese Mischung im Luftbade mit Thermometer zu erhitzen. Die Temperatur kann bis 300° C. gesteigert werden, ohne dafs das Destillationsproduct bedeutend gefärbt wäre. Dieses enthält reichlich Ammoniak, hat aber einen Nebengeruch, der an die Alkoholbasen erinnert. Es ist mir aber in der Regel nicht gelungen, aus der daraus dargestellten Platinverbindung etwas anderes als Platinsalmiak abzuscheiden. Bei einem Versuch war jedoch die Menge der in Aetheralkohol löslichen salzsauren Verbindung so grofs, dafs die Zerfliefslichkeit des in die Lösung gegangenen Antheils constatirt werden konnte, sowie, dafs daraus ein etwas leichter in kaltem Wasser lösliches Platinsalz gebildet wurde, als der Platinsalmiak.

Nach Reinigung des Körpers durch vorsichtiges Umkrystallisiren war die Menge desselben sehr gering. Dennoch glaube ich mit Bestimmtheit behaupten zu dürfen, dafs er aus Dimethylammoniumplatinchlorid bestand, nicht blofs, weil von W. Lüddecke als basisches Zersetzungsproduct bei der trockenen Destillation der Triglycolamidsäure und ihres Barytsalzes neben Ammoniak nur Dimethylamin gefunden worden ist, sondern auch deshalb, weil die freilich mikroscopischen kleinen Krystalle der Platinverbindung ganz die Form des salzsauren Dimethylammoniumplatinchlorids besafsen, und namentlich weil eine freilich nur mit einer sehr kleinen Menge, aber mit peinlichster Sorgfalt angestellte Platinbestimmung fast ganz genau die Platinmenge ergeben hat, welche der genannten Platinverbindung eigen ist.

0,0626 Grm. hinterliefsen geglüht 0,0257 Platin. Gefunden sind also 41,05 pC. Platin, die Rechnung verlangt 40,92 pC.

Die bei dieser Zersetzung der Triglycolamidsäure beobachtete reichliche Ammoniakbildung liefs vermuthen, dafs ein zweites Product derselben Glycolsäure sein möchte. Wenn

nämlich das triglycolamidsaure Natron durch Einwirkung von Wasser zersetzt wird, kann es in glycolsaures Natron und Ammoniak zerfallen. Andererseits kann auch, und dafür spricht der Umstand, dafs in den gasförmigen Zersetzungsproducten Wasserstoff vorhanden ist, eben dieser Wasserstoff im Entstehungsmoment die Glycolsäure, die sich bilden sollte, zu Essigsäure reduciren.

Zur Auffindung dieser beiden Säuren in dem Rückstande von der Erhitzung der Mischung von triglycolamidsaurem Natron mit Natronkalk wird derselbe mit Wasser ausgekocht. In dem im Wasser Unlöslichen ist nur wenig organische Substanz und namentlich keine Oxalsäure enthalten.

Das in Wasser Lösliche wird dann mit Schwefelsäure genau neutralisirt und dann, noch mit circa 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, der Destillation unterworfen, welche aber, sobald durch Abscheidung von wasserfreiem schwefelsaurem Natron die Flüssigkeit heftig zu stofsen beginnt, unterbrochen werden mufs. Den Rückstand in der Retorte fällt man mit Alkohol, filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab und wascht ihn mit Alkohol aus. Das bei Destillation dieser alkoholischen Flüssigkeit Uebergehende reagirt wie das erste Destillat sauer und beide vermischt hinterlassen, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und verdunstet, ein Natronsalz, das alle Reactionen des essigsauren Natrons zeigt. Namentlich wurde Schwefelsäure, Eisenchlorid und salpetersaures Silberoxyd angewendet. Der Geruch, der durch Säurezusatz entstand, war, nur etwas brenzlich, dem Holzessig ähnlich. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Silbersalz habe ich analysirt.

0,1727 Grm. desselben (bei 110° C. getrocknet) hinterliefsen 0,1109 Grm. Silber = 64,2 pC. Das essigsaure Silber enthält 64,7 pC. Silber.

In dem Rückstande von der Destillation, bei der die Essigsäure abgeschieden wurde, war Glycolsäure nicht auf-

zufinden. Es war überhaupt nur eine kleine Menge organischer Substanz darin enthalten.

Aufser den bei dieser Operation sich bildenden flüssigen und durch Salzsäure absorbirbaren gasförmigen Substanzen entstehen aber auch noch dadurch nicht absorbirbare Gase, welche mit nicht leuchtender Flamme brennbar sind, wobei Kohlensäure so wie Wasser erzeugt wird.

Diese Eigenschaften des Gases lassen darin Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxydgas vermuthen. Die Entstehungsweise desselben bürgt für die Abwesenheit von Kohlensäure.

Die Zusammensetzung des Gases, welches, da es am Ende der Operation aufgefangen wurde, von atmosphärischer Luft frei sein mufste, wurde durch Verpuffung mit Sauerstoff und Absorption der Kohlensäure ermittelt. Da sämmtliche Messungen nahezu bei derselben Temperatur und nahezu demselben Druck ausgeführt wurden und stets für vollkommene Trockenheit der Gase gesorgt war, so habe ich, da es nicht auf absolut genaue Resultate ankam, den Einfluss der geringen Temperatur- und Druckschwankungen aufser Betracht gelassen. Die Resultate sind folgende:

Anfängliches Volum	115,5
Nach Zusatz von Sauerstoff	260,5
Nach der Explosion und der Absorption des Wassers .	73,9
Nach Absorption der Kohlensäure	45,6.

Nach diesen Resultaten ergiebt sich unter der Voraussetzung, das Gemisch enthalte nur Grubengas, Kohlenoxydgas und Wasserstoff, folgende procentische Zusammensetzung:

Grubengas	24,0
Wasserstoff	75,5
Kohlenoxyd	0,5
	100,0.

Da das Kohlenoxydgas nicht direct nachgewiesen und bei der Rechnung auf kleine Temperatur- und Druck-

schwankungen nicht Rücksicht genommen ist, so darf wohl angenommen werden, dafs das Gas nur aus Grubengas und Wasserstoff besteht, und zwar nahe zu dem Verhältnifs von drei Volumen des letzteren auf ein Volumen des ersteren.

In der Hoffnung, dafs Salzsäure wegen ihrer Verwandtschaft zu Ammoniak bei hoher Temperatur die Triglycolamidsäure in Chlorammonium und Glycolsäure überführen werde, habe ich endlich eine Lösung dieser Säure in rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 17 Stunden bei 190 bis 200° C. erhitzt. Es resultirt bei diesem Versuch eine farblose Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten ziemlich grofse farblose Krystalle ausscheiden. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht eine kleine Menge eines nicht brennbaren Gases.

Jene Krystalle lösen sich leicht in Wasser und enthalten selbst nach Verdunstung der freien Salzsäure im Wasserbade und nach der Umkrystallisation reichliche Mengen von Chlor. Ich hielt diesen Körper seiner Eigenschaften nach für salzsaure Diglycolamidsäure, und um diefs zu beweisen, habe ich eine kleine Menge der durch Umkrystallisiren gereinigten Substanz zu einer Chlorbestimmung verwendet.

0,2040 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 0,1734 Chlorsilber, entsprechend 20,98 pC. Chlor.

Die Rechnung nach der Formel $C^4H^7NO^4 + ClH$ verlangt 20,94 pC. Chlor.

Das Chlor kann aus dieser Verbindung leicht durch Silberoxyd, das aufgelöste Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Dampft man die nun immer noch stark sauer reagirende Auflösung zur Trockne ein, so kann aus dem Rückstand durch Alkohol eine kleine Menge organischer Substanz aufgelöst werden, welche nach Verdunstung des Alkohols mit Kalk gekocht eine Spur Ammoniak entwickelt, ihrer Hauptmasse nach aber in glycolsauren Kalk übergeht. Man erhält auf diese Weise allerdings nur eine kleine Menge

glycolsauren Kalks, doch war bei meinem Versuch dieselbe grofs genug, nicht nur um die Eigenschaften des Salzes mit denen des auf andere Weise dargestellten glycolsauren Kalks zu vergleichen, sondern auch um seinen Krystallwasser- und Kalkgehalt zu bestimmen. Wahrscheinlich wird ein Theil der Glycolsäure bei der hohen Temperatur der Mischung in gasförmige Producte übergeführt, welche die beim Oeffnen des zugeschmolzenen Rohrs bemerkbare Gasspannung verursachen.

Die in Alkohol unlöslichen Substanzen bestehen aus Diglycolamidsäure und etwas Glycocoll. Erstere, die das Hauptproduct der Zersetzung ist, kann durch einfaches Umkrystallisiren jener im Alkohol ungelöst gelassenen Substanzen aus der wässerigen Lösung sofort rein erhalten werden. Es gelang mir, Krystalle von fast Zolllänge zu bilden, welche leicht meſsbar waren, und deren Form vollkommen übereinstimmte mit der der unmittelbar aus der Monochloressigsäure erzeugten Diglycolamidsäure. Da bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloressigsäure Triglycolamidsäure besonders reichlich entsteht und besonders leicht rein gewonnen werden kann, so bietet die Möglichkeit, durch rauchende Salzsäure fast die ganze Menge derselben in Diglycolamidsäure überzuführen, einen neuen Weg zur Gewinnung gröfserer Mengen dieser Säure.

Die Mutterlauge, welche bei Abscheidung der Diglycolamidsäure restirt, ist eine noch mit kleinen Krystallen durchsetzte syrupartige Flüssigkeit, die schwieriger krystallisirt. In der Voraussetzung, dafs in derselben neben Resten von Diglycolamidsäure Glycocoll enthalten sei, wendete ich darauf die Scheidungsmethode an, welche ich für diese beiden Körper angegeben habe.

Durch Kochen derselben mit basisch-kohlensaurem Zinkoxyd resultirte ein lösliches und ein nicht lösliches Zinksalz,

aus welchem letzteren durch Schwefelwasserstoff noch etwas Diglycolamidsäure abgeschieden werden kann. Ersteres liefert ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine nach möglichster Concentration zwar noch schwach sauer reagirende, aber stark süfs schmeckende Lösung, aus der durch vorsichtigen Alkoholzusatz Krystalle von Glycocoll ausgeschieden werden können. Dafs die bei meinem Versuch erhaltenen Krystalle in der That Glycocoll waren, habe ich dadurch nachgewiesen, dafs ich sie mit Kupferoxydhydrat kochte, wodurch eine tief blaue Lösung entstand, aus welcher sich bei hinreichender Concentration die characteristischen Krystalle des Glycocollkupfers aussonderten, deren Kupfergehalt in der That der dieses Körpers war.

Aus diesem Versuche ergiebt sich, dafs durch Einwirkung von Salzsäure und Wasser bei gegen 200° C. die Triglycolamidsäure zunächst in salzsaure Diglycolamidsäure und Glycolsäure zerfällt nach der Gleichung:

$$C^6H^9NO^5,\ ClH,\ H^2O = C^4H^7NO^4 + ClH,\ C^2H^4O^3.$$

Die gleichzeitige Bildung einer kleinen Menge Glycocoll liefert aber den Beweis, dafs die Zersetzung, wenn auch, wahrscheinlich wegen der gröfseren Beständigkeit der erzeugten Verbindung der Diglycolamidsäure mit Salzsäure, nur in geringem Grade, über den Ausdruck dieser Gleichung hinausgeht, dafs auch die Diglycolamidsäure durch Einwirkung der Salzsäure in salzsaures Glycocoll und Glycolsäure übergeführt wird.

Endlich darf aus der Bildung einer freilich nur sehr kleinen Menge Ammoniak der Schlufs gezogen werden, dafs auch das Glycocoll bei der Einwirkung der Salzsäure nicht ganz unberührt bleibt, sondern, wenn auch nur in sehr geringer Menge, in Salmiak und Glycolsäure übergeht.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen über die Zersetzungsweisen der Triglycolamidsäure geht übrein-

stimmend hervor, dafs bei allen diesen Reactionen entweder Glycolsäure oder Essigsäure entsteht, und zwar jene in dem Falle, wenn keine Reduction stattfindet, andernfalls aber Essigsäure. Neben diesen Stoffen bilden sich entweder Ammoniak selbst oder substituirte Ammoniake, welche ihrerseits wenn auch schwieriger dem analogen Umsetzungsprocefs unterliegen können. Bei der Einwirkung von Natronkalk auf Triglycolamidsäure bei 300° C. findet allerdings neben Essigsäure- und Ammoniakbildung noch ein anderer Zersetzungsprocefs statt, in Folge dessen Methylverbindungen entstehen, ein Umstand, der bei dem so energischen Eingriff durchaus erklärlich ist. In einem anderen Falle, nämlich bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, bildet sich zwar weder Essigsäure noch Glycolsäure, aber es findet auch überhaupt keine Spaltung des Moleculs der Triglycolamidsäure statt, sondern nur eine Reduction, welche so recht den Zusammenhang zwischen den Alkoholbasen und der Glycolamidsäure darthut. Es entsteht nämlich aus der Triglycolamidsäure Aethyldiglycolamidsäure.

Alle diese Umwandlungen der Triglycolamidsäure sind nach meiner Ansicht von der Constitution derselben aufserordentlich einfach zu erklären, während Kolbe's Ansicht sie nur zu erklären vermag unter der Annahme, dafs bei den betreffenden chemischen Vorgängen Umlagerungen der Atome eintreten.

Halle, den 8. August 1868.

34) Ueber basische Verbindungen des Zinkoxyds mit Chromsäure;

von *H. Philippona* und *J. Prüfsen*, Stud. pharm.

Die Natur des Niederschlages, welcher durch Lösungen von neutralem chromsaurem Kali in Lösungen von Zinkvitriol hervorgebracht wird, ist von Thomson *) zuerst erkannt.

Da indessen die analytischen Resultate, auf welche sich Thomson's Ansicht über diesen Körper stützt, nicht publicirt sind, und über die Quantität des Wassers in demselben keine Angaben vorliegen; so schien uns eine wiederholte Untersuchung dieses Körpers, an welche wir noch die Untersuchung einiger anderen chromsauren Zinkverbindungen angeschlossen haben, von Interesse.

Basisch-chromsaures Zinkoxyd. — Wir erhielten das basische Salz nach zwei verschiedenen Methoden.

Die erste ist die von Thomson angewendete: durch Fällung von drei Aequivalenten schwefelsauren Zinkoxyds mittelst eines Aequivalentes neutralen chromsauren Kali's. Es entsteht ein schön pomeranzengelber, sehr leichter, pulveriger Niederschlag, der durch Waschen mit kaltem Wasser leicht gereinigt werden kann.

Er enthält dann weder Schwefelsäure noch Kali. In Wasser ist er indessen nicht unlöslich. Das Waschwasser läuft von dem Niederschlage stets gelb gefärbt ab. In der Hitze zersetzt sich dieses Salz in Chromoxyd und Zinkoxyd.

Zur Bestimmung des Zinks wurde eine kleine Menge der Substanz in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, einer Lösung von überschüssigem kohlensaurem Natron beigegeben und kurze Zeit gekocht. Es schied sich basisch-kohlensaures

*) Phil. Mag. 1828, Vol. III, pag. 81.

Zinkoxyd ab, während das Filtrat chromsaures Natron enthielt, woraus die Chromsäure durch Desoxydation mit Salzsäure und Alkohol und Fällung mittelst Ammoniak als Chromoxydhydrat gewonnen wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 1,083 Grm. gaben 0,596 Zinkoxyd und 0,259 Chromoxyd.
II. 1,030 Grm. gaben 0,576 Zinkoxyd und 0,253 Chromoxyd.

	I.	II.	Mittel	berechnet	
Zinkoxyd	55,04	55,92	55,48	54,29	4 ZnO
Chromsäure	31,43	32,23	31,83	33,65	2 CrO^3
Wasser	13,53	11,85	12,69	12,06	4 H^2O
	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die zweite Methode zur Gewinnung dieses Salzes beruht auf folgenden Thatsachen.

Bringt man basisch-kohlensaures Zinkoxyd allmälig in Chromsäurelösung, so bildet sich sofort eine dunkelbraungelbe Lösung von chromsaurem Zinkoxyd. Setzt man zuviel des Zinksalzes hinzu, so verwandelt sich dieses in ein gelbes Pulver um. Verfährt man bei der Darstellung des neutralen chromsauren Zinkoxyds so, dafs man Chromsäure allmälig in Wasser bringt, worin basisch-kohlensaures Zinkoxyd suspendirt ist, so bildet sich sofort ein gelbes schwerlösliches Zinksalz von denselben Eigenschaften, wie die des eben beschriebenen. Sobald eine Probe des Niederschlages auf Zusatz von Säure kein Brausen mehr zeigt, hört man mit dem Zusatz von Chromsäure auf, läfst die Mischung einige Stunden stehen und wascht den Niederschlag gut aus.

Man erhält so ein Präparat, welches von dem erst erwähnten in den Eigenschaften nicht unterschieden werden kann, doch aber eine etwas andere Zusammensetzung hat.

Die Analyse ergab Folgendes :

I. 1,242 Grm. gaben 0,710 Zinkoxyd und 0,316 Chromoxyd.
II. 1,095 Grm. gaben 0,626 Zinkoxyd und 0,278 Chromoxyd.
III. 0,516 Grm. gaben 0,0495 Wasser.

Mithin hat das Salz die Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	Mittel	berechnet	
Zinkoxyd	57,16	57,17	—	57,16	55,98	$4\,\dot{Zn}\ddot{O}$
Chromsäure	33,43	33,36	—	33,40	34,69	$2\,\dot{Cr}\ddot{O}^3$
Wasser	9,41	9,47	9,59	9,49	9,33	$3\,\dot{H}^2\ddot{O}$
	100,00	100,00		100,05	100,00.	

Die Zusammensetzung dieser basisch-chromsauren Zinksalze kann also durch die Formeln $\dot{Cr}\ddot{O}^3$, $2\,\dot{Zn}\ddot{O} + 2\,\dot{H}^2\ddot{O}$ und $2(\dot{Cr}\ddot{O}^3, 2\,\dot{Zn}\ddot{O}) + 3\,\dot{H}^2\ddot{O}$ ausgedrückt werden. Der geringe Ueberschufs des Zinkoxyds in beiden Salzen läfst sich wohl durch einen geringen Gehalt an dem weiterhin erwähnten überbasischen Salze erklären.

Ueberbasisch - chromsaures Zinkoxyd. — Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Zinkvitriollösung in einen Ueberschufs von neutralem chromsauren Kali bringt, den anfänglich stark kalihaltigen rauschgelben Niederschlag auswascht und durch wiederholtes Kochen mit vielem Wasser gänzlich vom Kali befreit. Die Verbindung ist ein schön gelbes, leichtes und feines Pulver.

Wöhler *) scheint dasselbe Salz dargestellt, aber nicht analysirt zu haben.

Unsere Analyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,953 Grm. gaben 0,654 Zinkoxyd und 0,142 Chromoxyd.
II. 0,598 Grm. gaben 0,408 Zinkoxyd und 0,090 Chromoxyd.
III. 0,286 Grm. gaben 0,033 Wasser.

Hieraus folgt die Zusammensetzung :

	I.	II.	Mittel	berechnet	
Zinkoxyd	68,62	68,23	68,42	67,73	$4\,\dot{Zn}\ddot{O}$
Chromsäure	19,58	19,78	19,64	20,99	$1\,\dot{Cr}\ddot{O}^3$
Wasser	11,54	11,54	11,54	11,28	$3\,\dot{H}^2\ddot{O}$
	99,74	99,55	99,60	100,00.	

*) Berzelius, Lehrbuch IV, 487.

Die daraus zu erschliefsende Formel ist also: $\dot{Z}n\ddot{O}$, $\dot{C}r\ddot{O}^3$ + 3 $\dot{Z}n\ddot{O}$, $H^2\ddot{O}$.

Basisch-chromsaures Zinkoxyd-Kali. — Dieses Doppelsalz ist schon von Wöhler*) dargestellt, aber nicht analysirt worden. Man erhält es, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in einen starken Ueberschufs von neutralem chromsaurem Kali allmälig eingiefst.

Die Erscheinung, welche Wöhler beschreibt, dafs nämlich zuerst ein flockiger Niederschlag entstehe, der erst allmälig in einen pulverigen übergehe, haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachten können.

Den entstandenen pomeranzengelben pulverigen Niederschlag haben wir deshalb sofort mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis sowohl das Waschwasser als der Niederschlag selbst von Schwefelsäure vollkommen frei waren. Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt wie oben beschrieben, das Kali aber schliefslich als Chlorkalium bestimmt.

Sie lieferte nachstehende Resultate:

I. 1,418 Grm. gaben 0,574 Zinkoxyd.
II. 0,746 Grm. gaben 0,114 Chlorkalium.
III. 1,418 Grm. gaben 0,422 Chromoxyd.
IV. 0,994 Grm. gaben 0,154 Chlorkalium.

	gefunden				berechnet	
	I.	II.	III.	IV.		
Zinkoxyd	40,48			—	40,14	5 $\dot{Z}n\ddot{O}$
Kali	9,64			9,80	9,36	1 $K^2\ddot{O}$
Chromsäure	39,10			—	39,80	4 $\dot{C}r\ddot{O}^3$
Wasser	10,78			—	10,70	6 $H^2\ddot{O}$
	100,00				100,00.	

Die Formel für dieses Doppelsalz ist also 5 $\dot{Z}n\ddot{O}$, $K^2\ddot{O}$, 4 $\dot{C}r\ddot{O}_3$ + 6 $H^2\ddot{O}$. Man kann es betrachten als eine Ver-

*) Berzelius, Lehrbuch IV, 487.

bindung von 4 Moleculen neutralen chromsauren Zinkoxyds mit 1 Molecul Zinkoxydkali und 6 Moleculen Wasser, oder wohl besser als eine Verbindung von einem Molecul des wasserfreien neutralen chromsauren Zinkoxydkali's mit 2 Mol. des wasserfreien basisch-chromsauren Zinkoxyds und 6 Mol. Wasser.

Halle a. d. Saale, den 14. Aug. 1868.

Ueber das Siliciumjodid und das Siliciumjodoform;

von *C. Friedel* *).

In ihrer interessanten Abhandlung über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, der Bromwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure auf das Silicium **) haben Wöhler und Buff eine krystallinische, amaranthfarbige, schmelzbare und in Schwefelkohlenstoff lösliche Verbindung beschrieben, welche sie als eine Verbindung von Siliciumjodür mit Jodwasserstoff betrachteten. Die Untersuchung des bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Silicium sich bildenden Productes, welche Ladenburg und ich ausgeführt haben, hatte uns ergeben, dafs dasselbe aus zwei verschiedenen Körpern besteht: aus Siliciumchlorid $SiCl_4$ und Siliciumchloroform $SiHCl_3$; es war also zu vermuthen, dafs das von Wöhler und Buff erhaltene Product ein analoges Gemische sei. Ich suchte diese Vermuthung zu prüfen.

Ein erster Versuch, welcher unter genauer Befolgung der in der citirten Abhandlung gemachten Angaben ausge-

*) Compt. rend. LXVII, 98.

**) Diese Annalen CIV, 99.

führt wurde, ergab ein violettes Product, welches offenbar freies Jod enthielt und in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit metallischem Quecksilber geschüttelt wurde. Die Lösung entfärbte sich und hinterliefs nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs durch Destillation eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu einer fast weifsen, bei 285° überdestillirenden Masse erstarrte. Während der Destillation färbte sich das Product wiederum durch das Freiwerden einer gewissen Menge Jod. Die so erhaltene rosenrothe krystallinische Substanz raucht an der Luft, wird durch Wasser zersetzt und löst sich in Kali unter Entwickelung von Wasserstoff. Die letztere Eigenschaft wurde zur Erkennung der Natur dieser Substanz benutzt. In einer graduirten Glocke, welche über Quecksilber umgestürzt war und einige Cubikcentimeter Kalilösung enthielt, wurde ein Kügelchen aus dünnem Glase zerbrochen, welches ein bekanntes Gewicht der Substanz enthielt. Die Menge des entwickelten Wasserstoffs *) war zu gering für die von Wöhler und Buff aufgestellte und selbst für jede irgend annehmbare Formel. Betrachtet man das Product als ein Gemische von Siliciumjodid SiJ_4 und der Verbindung $SiHJ_3$, welche dem Siliciumchloroform analog ist, so mufs die Menge der letzteren weniger als 8 pC. betragen. Die Bestimmung des Siliciums hat diese Schlufsfolgerung bestätigt, sofern sie Zahlen ergab, welche nicht von den dem Siliciumjodid entsprechenden abwichen.

Da der Gehalt des Gemisches an der wasserstoffhaltigen Verbindung so klein war, so liefs sich kaum hoffen, dafs die letztere und andererseits das Siliciumjodid im reinen Zustand abgeschieden werden könne. Es schien mir besser, die

*) 0,9585 Grm. Substanz gaben 4 CC. Wasserstoff bei 9° oder 0,036 pC.; die Formel von Wöhler und Buff verlangt 0,60.

directe Darstellung des Siliciumjodids bei Abwesenheit von Wasserstoff zu versuchen, um die Eigenschaften und die Zusammensetzung desselben zu bestimmen. Diefs gelang mir auch auf die Art, dafs ich Joddampf in einem Strome vollkommen getrockneter Kohlensäure über krystallisirtes Silicium leitete, welches bis zum Rothglühen erhitzt war. Wenn die Destillation des Jods zu rasch vor sich geht oder das Silicium nicht die Röhre erfüllt, ist dem Producte, welches man erhält, viel freies Jod beigemischt, was glauben lassen konnte, dafs unter diesen Umständen sich kein Siliciumjodid bilde. Wenn man hingegen mit Vorsicht operirt und eine genügend lange, mit Silicium gefüllte Röhre anwendet, so sind die in dem kalten Theile der Röhre sublimirenden Krystalle weifs und die bei dem Schmelzen derselben entstehende Flüssigkeit ist gelblich.

Das so erhaltene Product wird nöthigenfalls von noch beigemischtem freiem Jod durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Schütteln mit Quecksilber gereinigt. Es kann in einem Strome von Kohlensäure destillirt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Anders verhält es sich bei dem Erhitzen unter Zutritt von Luft, wo sein Dampf sich entzündet und mit rother Flamme und unter Ausstofsung reichlicher Joddämpfe verbrennt. Das im Kohlensäuregas destillirte Product ist farblos oder schwach gelblich. Sein Siedepunkt liegt gegen 290°. Es schmilzt und krystallisirt bei 120,5° zu einer Masse, welche in Folge der beim Zuschmelzen des Rohres eintretenden geringen Zersetzung fast immer röthlich aussieht. An den Theilen des Gefäfses, welche nur durch die Flüssigkeit benetzt waren, bilden sich Dendriten, welche denen des Salmiaks ähnlich sind. Das Siliciumjodid krystallisirt im regulären System. Es wurde sowohl durch Sublimation als auch durch Verdampfen oder Erkalten seiner Lösungen in kleinen Regulär-Octaëdern oder in Gruppen von

solchen erhalten, welche durchsichtig, farblos und ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht waren.

Das Siliciumjodid wird durch Wasser zersetzt, unter Bildung von Kieselsäure und Jodwasserstoffsäure, ohne dafs Wasserstoff sich entwickelt oder Jod sich ausscheidet. Schon dieses Verhalten wäre hinreichend zum Nachweis, dafs die Zusammensetzung dieser Verbindung der des Chlorids $SiCl_4$ analog ist. Die Analyse dieser Verbindung wurde in der Art ausgeführt, dafs man ein mit derselben gefülltes Glaskügelchen in einer mit eingeschliffenem Stöpsel verschlossenen und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gefüllten Flasche zerbrach. Nach beendigter Zersetzung wurde die Flüssigkeit in der Flasche selbst im Wasserbade eingedampft, indem mittelst eines Aspirators ein Luftstrom hindurchgeleitet und die verdampfte Flüssigkeit in einem kalt gehaltenen Kolben verdichtet wurde; ohne die letztere Vorsichtsmafsregel würde man einen Theil des Jods verlieren. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde der Rückstand mit dem verdichteten Wasser behandelt, filtrirt, ausgewaschen, und es genügte dann, das Filter zu glühen und von dem gefundenen Gewichte das Gewicht des Glaskügelchens abzuziehen, um das der entstandenen Kieselsäure zu erhalten. Das Jod wurde aus der filtrirten Flüssigkeit ausgefällt. So wurden Zahlen erhalten, welche genau zu der Formel SiJ_4 stimmen *).

Die Dampfdichte wurde, nach H. Sainte-Claire Deville und Troost's ausgezeichnetem Verfahren, im Quecksilberdampfe bestimmt. Es ist durchaus nothwendig, den Ballon mit Kohlensäure zu füllen und verschiedene Vorsichtsmafsregeln zu treffen, um den Eintritt der Luft zu verhindern. Am Ende der Operation konnte festgestellt werden, dafs der Ballon kein freies Jod enthielt. Die Dampfdichte

*) Si = 28; J = 127.

wurde = 19,12 gefunden. Die der Formel SiJ_4 und 2 Volumen Dampf entsprechende theoretische Dampfdichte ist 18,56. Nach diesen Resultaten ist die Analogie des Siliciumjodids mit dem Siliciumchlorid eine vollständige.

Sie ist es jedoch nicht bei allen Reactionen, denn wenn man absoluten Alkohol tropfenweise auf Siliciumjodid fallen läfst, so beobachtet man eine lebhafte Entwickelung von Jodwasserstoffsäure, aber ohne dafs sich ein Kieselsäureäther bildet; und bei der Destillation geht, wenn man 4 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Siliciumjodid angewendet hat, Aethyljodür mit Alkohol gemischt über; in dem Ballon bleibt eine schwammige Masse von Kieselsäure. Die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung :

$$SiJ_4 + 2\,C_2H_6O = SiO_2 + 2\,C_2H_5J + 2\,JH.$$

Siliciumjodoform. — Nachdem das Siliciumjodid so im Zustande der Reinheit erhalten war, erübrigte noch, die wasserstoffhaltige Verbindung zu isoliren. Ich dachte, dafs man die bei Wöhler und Buff's Reaction entstehende Menge dieser Verbindung vergröfsern könne, wenn man Jodwasserstoffsäure auf Silicium bei Gegenwart von Wasserstoff einwirken lasse. Diese Erwartung hat sich in der That bestätigt, und obgleich die so hervorgebrachte Menge gerade noch keine grofse ist, liefs sich doch hinlänglich viel von der neuen Verbindung erhalten, dafs die hauptsächlichsten Eigenschaften derselben untersucht werden konnten. In dem kalt gehaltenen Theile der Röhre verdichteten sich zugleich mit den Krystallen von Siliciumjodid Tröpfchen, welche theilweise durch Decantiren isolirt werden konnten. Durch Destilliren der mit Flüssigkeit durchtränkten Substanz wurde noch eine kleine Menge des flüssigen Productes erhalten, und nach langwierigen Operationen waren zuletzt etwa 20 Grm. einer farblosen, das Licht stark brechenden und ein hohes specif. Gewicht besitzenden Flüssigkeit zusammenge-

bracht, die gegen 220° siedete, und welcher nach der Analyse die Zusammensetzung $SiHJ_3$ zukam. Man kann also diesen Körper, nach seiner Analogie mit dem Siliciumchloroform, als *Siliciumjodoform* bezeichnen. Er giebt, wie das erstere, bei der Zersetzung durch Wasser eine weifse Substanz, welche Wasserstoff sich entwickeln läfst, und welche ohne Zweifel Nichts Anderes als das Anhydrid der Siliciumameisensäure ist, dessen Zusammensetzung wir, Ladenburg und ich, kennen gelehrt haben.

Das specif. Gewicht des Siliciumjodoforms ist = 3,362 bei 0° und = 3,314 bei 20°, ohne Correction für die Ausdehnung des Glases. Es ist vielleicht etwas kleiner, als diese Zahlen angeben, da das Product, mit welchem ich die Bestimmungen ausführte, noch Spuren von Siliciumjodid enthielt.

Da das Siliciumjodid und das Siliciumjodoform nicht die so sehr grofse Stabilität des Siliciumchlorids und des Siliciumchloroforms besitzen, so hoffe ich, dafs sie zur Darstellung neuer Verbindungen dienen können, welche sich von dem Chlorid aus noch nicht erhalten liefsen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

56) Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür;

von *R. Otto*, *J. Löwenthal* und *A. v. Gruber*.

Das *Toluolbisulfoxyd* $C_{14}H_{14}S_2O_2$ wurde zuerst von Märker *) durch Oxydation von Toluolsulfhydrat mit Sal-

*) Diese Annalen CXXXVI, 75.

petersäure gewonnen und von ihm Oxybenzylbisulfür genannt. Später fanden Otto und v. Gruber *), dafs sich diese Verbindung auch auf einem anderen Wege, durch Erhitzen der toluolschwefligen Säure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130°, darstellen liefse, wobei die toluolschweflige Säure in Toluolbisulfoxyd und Toluolschwefelsäure nach Gleichung :

$$3\,C_7H_8SO_2 = C_{14}H_{14}S_2O_2 + C_7H_8SO_3 + H_2O$$

zerfällt. Den früheren Angaben über die Darstellung und Eigenschaften des Toluolbisulfoxyds wüfsten wir nichts Neues hinzuzufügen. Es krystallisirt aus heifsem absolutem Alkohol mit Leichtigkeit in grofsen, wasserhellen, glasglänzenden, den Kalkspath-Scalenoëdern ähnlichen Formen, die in Wasser vollständig unlöslich sind, dagegen sich leicht in heifsem Weingeist, Benzol und Aether lösen und bei 76° C. schmelzen, *nicht*, wie in den früheren Abhandlungen angegeben ist, bei 74°.

Von Wasserstoff im Status nascens — Zink und Schwefelsäure — wird es leicht in Toluolsulfhydrat übergeführt. Diese Ueberführung kann man auch in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam bewerkstelligen :

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + 6\,H \text{ geben } 2\,H_2O + 2\,C_7H_8S.$$

Verhalten des Toluolbisulfoxyds gegen Kaliumhydrat.

In Märker's Abhandlung findet sich die Angabe, dafs das Toluolbisulfoxyd in wässeriger Kalilauge unlöslich sein soll; diese Angabe beruht auf einem Irrthum. Kocht man das Bisulfoxyd mit concentrirter Kalilauge, so löst es sich dabei *theilweise* auf, die alkalische Lösung (F) enthält *toluolschwefligsaures* und *toluolschwefelsaures Kalium*. Das in Kalilauge unlösliche (G) besteht aus *Toluolbisulfür*. Die

*) Diese Annalen CXLII, 92 und CXLV, 10.

Bildung dieser Verbindungen aus dem Sulfoxyd erklärt folgende Gleichung :

$$\underbrace{2\,(C_{14}H_{14}S_2O_2)}_{\text{Toluolbisulfoxyd}} + H_2O = \underbrace{\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\}S_2}_{\text{Toluolbisulfür}} + \underbrace{C_7H_8SO_3}_{\text{Toluolschwefelsäure}} + \underbrace{C_7H_8SO_2}_{\text{Toluolschweflige Säure.}}$$

Die Nachweisung der einzelnen Producte geschah auf folgende Weise :

Die alkalische Flüssigkeit — F — wurde von dem ungelöst bleibenden — R — abgegossen und aus ihr die *toluolschweflige Säure* durch Salzsäure abgeschieden. Sie wurde an ihrer Krystallform, ihrem Schmelzpunkte, ihrer Wirkung auf Lackmus, ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen nascirenden Wasserstoff u. s. w. erkannt. Zum Ueberflufs wurde ein Theil derselben ins Baryumsalz verwandelt und dieses analysirt.

0,205 Grm. lufttrockenes Salz verloren bis 180° erhitzt kein Wasser und gaben 0,1055 $SBaO_4$ = 30,7 pC. Ba. Toluolschwefligsaures Baryum enthält 30,6 pC. Ba.

In der von der toluolschwefligen Säure abfiltrirten kochsalz- und salzsäurehaltigen Flüssigkeit war *toluolschwefelsaures Natrium* enthalten. Die zur Entfernung der noch gelösten kleinen Menge von toluolschwefliger Säure wiederholt mit Aether geschüttelte Flüssigkeit wurde zur Verjagung der Salzsäure im Wasserbade eingedunstet und aus dem rückständigen Gemenge von Chlornatrium und toluolschwefelsaurem Natrium letzteres durch kochenden absoluten Alkohol ausgezogen. Es schied sich aus der Lösung beim Erkalten zuerst in Form einer gallertartigen Masse ab, die sich aber bald — wahrscheinlich in Folge von Wasseraufnahme — in schöne atlasglänzende rhombische Blättchen verwandelte. Eine Kaliumbestimmung des bei 120° C. getrockneten Salzes stimmte zu toluolschwefelsaurem Kalium.

0,220 Grm. gaben 0,0905 SKa_2O_4 = 18,4 pC. Ka. Die Formel $C_7H_7KaSO_3$ verlangt 18,5 pC. Ka.

Wir brauchen wohl kaum darauf aufmerksam zu machen, dafs wegen der Leichtigkeit, mit welcher die toluolschweflige Säure durch Sauerstoffaufnahme in Toluolschwefelsäure übergeht, die beschriebenen Operationen (Abscheidung der toluolschwefligen Säure u. s. w.) möglichst rasch hintereinander vorgenommen wurden; die gefundene Toluolschwefelsäure mufste demnach bei der Reaction selbst entstanden sein; ohnehin war ihre Menge zu beträchtlich, als dafs die Annahme, sie hätte sich erst bei der Operation aus der toluolschwefligen Säure gebildet, wahrscheinlich sein könnte.

Das in *Kalilauge Unlösliche* — G — wurde mit Wasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem absolutem Weingeist gereinigt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,340 Grm. gaben 0,8520 CO_2 und 0,180 H_2O.

Dieses stimmt zu der Formel $C_{14}H_{14}S_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	68,3	68,3
H_{14}	14	5,7	6,0
S_2	64	26,0	—
	246	100,0.	

Das so erhaltene Toluolbisulfür ist nach allen Eigenschaften identisch mit dem Körper, welchen Märker als Nebenproduct bei der Darstellung des Toluolsulfhydrats aus Sulfotoluolchlorür und Zink und Schwefelsäure, oder beim Verdunstenlassen ammoniakalischer Lösungen des Toluolsulfhydrats erhalten und beschrieben hat. Es krystallisirt aus Weingeist in langen Nadeln oder in wohlausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 40 bis 41° C. schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich leicht in heifsem absolutem Weingeist, noch leichter in Aether und Benzol lösen; eine gesättigte Lösung in heifsem Alkohol läfst das Bisulfür beim Erkalten Anfangs ölförmig fallen, während es sich aus nicht gesät-

tigten Lösungen von vornherein in Krystallen abscheidet. Zink und Schwefelsäure führt es schnell in Toluolsulfhydrat über. Kochende Kalilauge verändert es nicht. Nordhäuser Schwefelsäure färbt es in der Kälte gelb, dann grün, beim Erwärmen löst es sich in der Säure zu einer tief indigblauen Flüssigkeit; Wasserzusatz zerstört die Farbe wieder.

Concentrirtes weingeistiges Ammoniak wirkt auf Toluolbisulfoxyd beim Kochen unter gewöhnlichem Drucke nicht ein. Vielleicht findet beim Einschliefsen in Röhren eine Reaction zwischen beiden Körpern statt.

Einwirkung von Brom auf Toluolbisulfoxyd.

— Otto und v. Gruber haben ein Product beschrieben welches sie bei Einwirkung von Brom auf Toluolbisulfoxyd erhielten und für ein Substitutionsproduct von der Formel $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$ ansahen. Die Unmöglichkeit, die Entstehung der unter der Einwirkung von Ammoniak und anderer Agentien aus dieser Bromverbindung sich bildenden Zersetzungsproducte durch einfache Gleichungen zu deuten, sowie der Umstand, dafs diese Zersetzungsproducte oft in ganz verschiedener Menge auftreten, hat uns bewogen, die Einwirkung des Broms auf Toluolbisulfoxyd einer nochmaligen eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Bromtoluolbisulfoxyd, $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$. — Tröpfelt man zu einem Molecul von in Wasser suspendirtem Toluolbisulfoxyd ein Atom Brom, erwärmt die Flüssigkeit bis zum Schmelzen des Sulfoxyds, so vereinigt sich das Brom mit diesem. Man läfst erkalten, giefst das Wasser von der festgewordenen Bromverbindung ab und reinigt diese durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Benzol oder reinem Aether, aus welchen sie in kleinen, weifsen, leicht in Aether und Benzol, nicht in Wasser löslichen Nadeln sich abscheidet. Die Verbindung kann ihrer Bildung nach nur ein *Additions-*

product von der Formel $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$ sein. Denselben Körper haben auch Otto und v. Gruber unter Händen gehabt, erklärten ihn aber, weil sie bei seiner Darstellung nicht quantitativ zu Werke gingen, für ein *Substitutionsproduct*. Aus der Analyse ist kaum zu entscheiden, ob derselbe ein Atom Wasserstoff *mehr* oder *weniger* enthält, wie die Zusammenstellung der Berechnungen für beide Formeln ergiebt *).

C_{14}	47,0 pC.	C_{14}	46,9 pC.
H_{13}	3,6 pC.	H_{14}	3,9 pC.
Br	22,4 pC.	Br	22,4 pC.
S_2	17,9 pC.	S_2	17,9 pC.
O_2	9,1 pC.	O_2	8,9 pC.

Otto und v. Gruber fanden bei ihrer Analyse 46,7 pC. C., 3,9 pC. H, 21,9 pC. Br, welche Resultate besser zu der Formel $C_{14}H_{14}S_2O_2$, Br stimmen, als zu $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$. Mit dieser Formel sind nun auch die Zersetzungsproducte in Einklang zu bringen.

Einwirkung von Ammoniak auf $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$. — Kocht man die Bromverbindung mit concentrirtem wässerigem Ammoniak, so löst sie sich sehr bald bis auf einen in der Hitze ölförmigen Körper — R — auf. Die Lösung enthält *Bromammonium* und das *Amid der Sulfotoluolsäure*, welches sich aus derselben beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 140° lag. Der Rückstand R, zu seiner Reinigung von Sulfotoluolamid wiederholt mit Wasser ausgekocht, krystallisirte aus Alkohol in rhombischen Blättchen und bestand aus *Toluolbisulfür*. Schmelzpunkt, Krystallform, Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff u. s. w. bewiesen die Identität dieses

*) Der besseren Vergleichung wegen ist die Formel $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$ halbirt worden.

Körpers mit dem oben erwähnten Toluolbisulfür. Die Zersetzung des Bromürs veranschaulicht folgende Gleichung:

$$(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2 + 4\,NH_3 = 2\,NH_4Br + 2\left(\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N\Big) + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S_2.$$

Das Verhalten des Bromürs gegen Ammoniak liefert auch den Beweis dafür, dafs dasselbe wirklich die Formel $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$ besitzt, und nicht, wie man vielleicht annehmen könnte, als ein *Gemisch von unzersetztem Toluolbisulfoxyd und von einem Bibromür* angesehen werden darf:

$$(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2 \text{ sind } = C_{14}H_{14}S_2O_2 + C_{14}H_{14}S_2O_2,\ Br_2,$$

denn wenn dieses der Fall wäre, hätte, da Ammoniak — siehe oben — nicht auf Toluolbisulfoxyd einwirkt, dieses bei der Zersetzung zurückbleiben müssen.

Einwirkung von Kaliumhydrat auf Bromtoluolbisulfoxyd. — In ähnlicher Weise wirkt wässerige Kalilauge zersetzend auf die Bromverbindung ein. Kocht man diese mit concentrirter Kalilauge, so löst sie sich bald auf, bis auf einen Rückstand, der aus Toluolbisulfür besteht; die alkalische Lösung enthält neben *Bromkalium toluolschwefelsaures* und *toluolschwefligsaures Kalium*. Die Isolirung des Toluolbisulfürs, des toluolschwefelsauren und toluolschwefligen Kaliums geschah in der oben bei der Zersetzung des Toluolbisulfoxyds durch Kalilauge angegebenen Weise. Das Bisulfür wurde an seinen Eigenschaften — Schmelzpunkt u. s. w. — erkannt, die toluolschweflige Säure ins Baryumsalz übergeführt und dieses analysirt; es enthielt kein Krystallwasser und 30,7 pC. Ba. Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_7H_7SO)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$ erfordert 30,6 pC. Ba. Das bei 120° getrocknete toluolschwefelsaure Kalium enthielt 18,3 pC. Ka. Die Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\Ka\end{matrix}\right\}O$ verlangt 18,5 pC. Ka.

Ich denke mir, dafs die Zersetzung des Bromtoluolbisulfoxyds durch Kaliumhydrat in zwei Phasen vor sich geht, dafs zunächst nach Gleichung :

$$(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2 + 4KaHO = 2BrKa + 2(C_7H_7KaSO_2) + C_{14}H_{14}S_2O_2 + 2H_2O$$

ein Zerfallen in toluolschwefligsaures Kalium und Toluolbisulfoxyd eintritt, wovon letzteres durch fernere Einwirkung von Kali in bekannter Weise (siehe oben) nach Gleichung :

$$2(C_{14}H_{14}S_2O_2) + H_2O = C_{14}H_{14}S_2 + C_7H_8SO_3 + C_7H_8SO_2$$

in Toluolbisulfür, Toluolschwefelsäure und toluolschweflige Säure sich zersetzt.

Bromür der Sulfotoluolsäure $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\Br\end{matrix}\right\}$. — Läfst man einen Ueberschufs von Brom längere Zeit auf in Wasser suspendirtes Toluolbisulfoxyd einwirken, während man die Flüssigkeit im Wasserbade bis zum Schmelzen der Schwefelverbindung erwärmt, so bildet sich, indem das Brom zu gleicher Zeit oxydirend wirkt, eine Verbindung, die nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als das *Bromür der Toluolschwefelsäure* angesehen werden mufs. Ihre Bildung erklärt die Gleichung :

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + Br_2 + O_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

Das auf angegebene Weise erhaltene, durch Waschen mit Wasser und einmaliges Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Benzol gereinigte, dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Product gab bei seiner Analyse folgende Resultate :

1. 0,4405 Grm. gaben 0,5780 CO_2 und 0,1415 H_2O.
2. 0,240 Grm. gaben 0,190 AgBr.

Diese Zahlen stimmen für die Formel des Sulfotoluolbromürs $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\Br\end{matrix}\right\}$.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_7	84	35,7	35,8	—
H_7	7	3,0	3,5	—
Br	80	34,1	—	33,7
S	32	13,6	—	—
O_2	32	13,6	—	—
	235	100,0.		

Diese Verbindung ist bereits von Otto und v. Gruber durch Einwirkung von Brom aus toluolschwefliger Säure erhalten und beschrieben :

$$C_7H_8SO_2 + 2\,Br \text{ giebt } BrH + C_7H_7BrSO_2.$$

Sie schmilzt bei 96°, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Benzol, und krystallisirt aus letzterem in wasserhellen, oft sehr grofsen glasglänzenden rhombischen Säulen. Für die Identität der aus Toluolbisulfoxyd erhaltenen Verbindung mit dem aus toluolschwefliger Säure dargestellten Sulfotoluolbromür sprechen folgende Thatsachen :

1) durch heifses concentrirtes wässeriges Ammoniak wurde sie leicht und vollständig aufgelöst; die Lösung enthielt *Bromammonium* und das *Amid der Toluolschwefelsäure.* Schmelzpunkt 140° C.

2) Durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure bildete sich *Toluolsulfhydrat*, leicht kenntlich an seinen characteristischen Eigenschaften.

3) Durch Erwärmen mit absolutem Alkohol entstand aus dem Bromür *Bromwasserstoff* und der *Aethyläther der Toluolschwefelsäure*, leicht kenntlich an seinem Schmelzpunkte (32° C.) und seinem eigenthümlichen Geruche.

4) Beim Kochen mit Wasser löste sich das Bromür. Beim Eindampfen der Lösung entwich Bromwasserstoff und es blieb *Toluolschwefelsäure* zurück, deren Baryumsalz wasserfrei war und 28,5 pC. Ba enthielt. Die Formel $\left.\begin{matrix}(C_7H_7SO_2)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}O_2$ verlangt 28,6 pC. Ba.

5) Durch Behandlung des Bromürs mit Natriumamalgam in bekannter Weise resultirte daraus *toluolschweflige Säure.* Das Baryumsalz derselben war wasserfrei und enthielt 30,4 pC. Ba. $\left.\begin{matrix}(C_7H_7SO)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2$ verlangt 30,6 pC. Ba.

Die differirenden, früher nicht zu deutenden Resultate, welche Otto und v. Gruber erhielten, erklären sich aus der unrichtigen Annahme, die erste der durch Einwirkung von Brom aus Toluolbisulfoxyd entstehenden Verbindungen sei ein *Substitutionsproduct* von der Formel $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$, und der Entstehung von zwei Bromverbindungen, des Bromtoluolbisulfoxyds und des Bromürs der Toluolschwefelsäure — je nach der Menge des einwirkenden Broms und der Dauer der Einwirkung — vollkommen. Da die Versuche nie quantitativ angestellt wurden und das Brom oft kürzere, oft längere Zeit einwirkte, so wurden selbstverständlich stets Gemische der beiden Bromverbindungen erhalten. Da das Sulfotoluolbromür bei Einwirkung von Ammoniak neben Bromammonium *nur* Sulfotoluolamid liefert, das Monobromtoluolbisulfoxyd aufserdem Toluolbisulfür, so ist es erklärlich, weshalb bisweilen, nämlich wenn das Bromproduct vorzugsweise aus Sulfotoluolbromür bestand, als Zersetzungsproduct durch Einwirkung von Ammoniak fast nur Sulfotoluolamid beobachtet wurde und nur so kleine Mengen von Toluolbisulfür, dafs die Vermuthung ausgesprochen werden konnte, dieses sei vielleicht kein Hauptzersetzungsproduct, während umgekehrt, wenn das Product aus Monobromtoluolbisulfür vorzugsweise bestand, auch gröfsere Mengen von Toluolbisulfür entstanden.

In diesem Sinne müssen nun auch die Angaben bezüglich der Einwirkung von Brom auf das dem Toluolbisulfoxyd entsprechende Phenylbisulfoxyd gedeutet und corrigirt werden*). Bei der Reaction bildet sich entweder $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2Br_2$

*) Diese Annalen CXLV, 317.

oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Br\end{matrix}\right\}$; *ersteres* liefert bei Einwirkung von Ammoniak *Phenylbisulfür* neben dem *Amid* der *Benzolschwefelsäure* nach Gleichung:

$$(C_{12}H_{10}S_2O_4)_2Br_2 + 2\,NH_3 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2\,BrH,$$

letzteres ausschliefslich Sulfobenzolamid; je nachdem also die eine oder die andere Verbindung prävalirte, mufste entweder ausschliefslich fast Sulfobenzolamid, oder ein Gemisch von diesem mit Bisulfür bei der Zersetzung beobachtet werden.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs es möglich sein wird, durch zweckmäfsige Leitung der Operation das Toluolbisulfoxyd mit 2 Atomen Brom zu verbinden, *ohne dafs zugleich eine Sauerstoffaufnahme stattfindet.* Gelingt dieses, so würde damit wahrscheinlich das wirkliche *Bromür der toluolschwefligen* Säure dargestellt sein:

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + Br_2 = 2\left.\begin{matrix}C_7H_7SO\\Br\end{matrix}\right\}$$

eine Verbindung, welche auf gewöhnliche Weise, z. B. durch Einwirkung von PCl_5 auf toluolschweflige Säure, sich bekanntlich nicht darstellen läfst. Von diesem Bromür könnte man dann mit Leichtigkeit durch Natriumamalgam zu der Natriumverbindung eines Körpers gelangen, welcher noch ein Atom O weniger enthielte, als die toluolschweflige Säure; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7SO\\Br\end{matrix}\right\} + Na_2Hg = Hg + NaBr + \left.\begin{matrix}C_7H_7SO\\Na\end{matrix}\right\}$$

Leider fehlte es uns an Material, um nach dieser Richtung hin Versuche anzustellen. — Der Rest des uns zu Gebote stehenden Toluolbisulfoxyds wurde mit 2 Atomen Brom in einem trockenen Fläschchen zusammengebracht; es fand heftige Einwirkung statt; die ganze Masse, die noch *viel freies Brom* enthielt, wurde sodann in reinem, niedrig siedendem Benzol gelöst und auf bekannte Weise mit Natriumamalgam

behandelt. Nach Beendigung der Reaction wurde aus der wässerigen Lösung des Salzgemisches durch Salzsäure toluolschweflige Säure gefällt (erkenntlich an ihren Eigenschaften und der Analyse ihres Baryumsalzes. Gefunden 30,8 pC. Ba, berechnet 30,6 pC. Ba). Aus der Benzollösung schieden sich beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur Krystalle ab, welche in Wasser unlöslich waren, sich in heifsem absolutem Alkohol auflösten und daraus beim Erkalten in kleinen weifsen Nadeln anschossen, deren Schmelzpunkt bei 142 bis 143° lag.

Ihre Analyse ergab 68,3 pC. C und 6,5 pC. H
(0,2225 Grm. lieferten 0,5570 CO_2 und 0,1305 H_2O);

sie enthielten kein Brom. Nimmt man an, dafs der an 100 fehlende Rest als Schwefel in der Verbindung enthalten sei, so stimmen die Zahlen zu der Formel $C_{14}H_{14}S_2$, welche 68,3 pC. C und 5,7 pC. H verlangt. Leider reichte das Material nicht zur Bestimmung des Schwefels aus. Aus dem bekannten Toluolbisulfür konnte aber der Körper schon wegen seines viel höheren Schmelzpunktes nicht bestanden haben. Jedenfalls geht aus diesem Versuche hervor, dafs das *concentrirte* Brom nicht in dem vermutheten Sinne auf das Toluolbisulfoxyd einwirkt. Angenommen, der bei 142 bis 143° C. schmelzende Körper sei $C_{14}H_{14}S_2$ zusammengesetzt, könnte die Reaction in folgender Weise vor sich gehen :

$$2\ (C_{14}H_{14}S_2O_2) + Br_2 = 2\ \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\Br\end{matrix}\right\} + C_{14}H_{14}S_2.$$

Vielleicht findet bei Mäfsigung der Reaction, durch Zutröpfeln des Broms zu einer Lösung des Toluolbisulfoxyds in einer indifferenten Flüssigkeit, die Bildung des Bromürs der toluolschwefligen Säure statt. Die Untersuchung wird nach dieser Richtung fortgesetzt.

Für die ursprüngliche Entstehung eines Additionsproductes von der Zusammensetzung

$$C_{14}H_{14}S_2O_2,\ Br_2 = 2\ \left(\left.\begin{matrix}C_7H_7SO\\Br\end{matrix}\right\}\right)$$

aus dem Toluolbisulfoxyd und den allmäligen Uebergang desselben in Sulfotoluolbromür durch Sauerstoffaufnahme scheint mir, wie ich noch erwähnen will, *der* Umstand zu sprechen, dafs wir bei der Analyse der durch verschieden lange Einwirkung von überschüssigem Brom auf in Wasser suspendirtes Toluolbisulfoxyd erhaltenen Präparate oft Werthe erhielten, welche darauf hindeuteten, dafs wir es mit Gemischen von C_7H_7BrSO und $C_7H_7BrSO_2$ zu thun hatten :

	C_7H_7BrSO enthält	Gefunden				$C_7H_7BrSO_2$ enthält
C	38,4	37,0	36,5	36,2	36,1	35,7
H	3,2	3,3	3,2	3,5	3,5	3,0.

Sulfobromtoluolsäure. — Schliefst man Toluolbisulfoxyd mit einem Ueberschusse von Brom in Röhren ein und erhitzt 1 bis 2 Stunden auf beiläufig 120°, so hat sich die gröfste Menge des Sulfoxyds aufgelöst. Unlöslich bleibt eine durch Brom gefärbte, in der Hitze flüssige, beim Erkalten theilweise krystallinisch werdende Masse (R).

Die Lösung enthält neben Brom, grofsen Mengen Bromwasserstoff und einer kleinen Menge Schwefelsäure *Bromtoluolschwefelsäure*, welche sich aus dem Toluolbisulfoxyd nach Gleichung :

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + Br_2 + O_4 = 2\,C_7H_7BrSO_3$$

gebildet hat.

Die Sulfobromtoluolsäure bleibt beim Eindampfen der Flüssigkeit, wobei Brom und Bromwasserstoff fortgehen, als dicklicher gelblicher Syrup zurück. Sie wurde durch Neutralisation mit Baryumcarbonat in's Baryumsalz übergeführt, dieses aus Wasser wiederholt umkrystallisirt und analysirt.

Lufttrockenes Salz :

1. 0,7805 Grm. verloren bei 180° 0,0405 = 5,2 pC. H_2O.
2. 0,5235 „ „ „ „ 0,0280 = 5,3 „ „

Bei 180° getrocknetes Salz :

3. 0,2720 Grm. gaben 0,2660 CO_2 und 0,0495 H_2O.

4. 0,1760 Grm. gaben 0,1715 CO_2 und 0,360 H_2O.
5. 0,241 „ „ 0,1440 AgBr.
6. 0,193 „ „ 0,071 $SBaO_4$.

Diesen Analysen zufolge hat das Salz die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_7H_6BrSO_2)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}O_2, 2\,H_2O.$$

	Berechnet für $C_{14}H_{12}Br_2BaS_2O_6$		Gefunden			
			3.	4.	5.	6.
C_{14}	168	26,4	26,7	26,6	—	—
H_{12}	12	1,9	2,0	2,3	—	—
Br_2	160	25,1	—	—	25,4	—
Ba	137	21,6	—	—	—	21,6
S_2	64	10,0	—	—	—	—
O_6	96	15,0	—	—	—	—
	637	100,0.				

		Gefunden	
		1.	2.
$2\,H_2O$ verlangt	5,3 pC.	5,2 pC.	5,3 pC.

Das bromtoluolschwefelsaure Baryum krystallisirt in schönen glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind; aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten fast die ganze Menge des gelösten Salzes ab. Es kann bis 200° ohne Zersetzung zu erleiden erhitzt werden.

Dafs neben der Bildung der Sulfobromtoluolsäure unter der Einwirkung des Broms aus dem Toluolbisulfoxyd noch andere Zersetzungsprocesse vor sich gehen, geht aus der Entstehung von freier Schwefelsäure und des Rückstandes R (siehe oben) hervor. Dieser besteht je nach der Menge des angewandten Broms entweder vorwiegend aus einem die Augen sehr heftig zu Thränen reizenden, in absolutem Alkohol und Aether leicht löslichen flüssigen Producte, wahrscheinlich Brombenzyl = $C_6H_5(CH_2Br)$, oder aus einem in heifsem absolutem Alkohol leicht löslichen, in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welcher

27,2 pC. Brom enthielt, oder endlich aus einer Verbindung, die in Alkohol, selbst siedendem, so gut wie unlöslich war, aus heifsem Benzol in kleinen weifsen krümeligen Krystallen anschofs. Wegen der geringen Menge, in welcher diese Verbindungen erhalten wurden, konnte ihre Zusammensetzung nicht fixirt werden. Sie bestanden wahrscheinlich aus Bromsubstituten des Toluols. Die freie Schwefelsäure wird durch Zersetzung des bei der Reaction sich in kleinen Mengen bildenden Bromschwefels entstanden sein.

Einwirkung von Chlor auf Toluolbisulfoxyd.

Ganz analog, nur selbstverständlich viel energischer, ist die Einwirkung von Chlor auf Toluolbisulfoxyd. Dasselbe wurde in Wasser suspendirt, die Flüssigkeit auf 80° erwärmt und Chlor eingeleitet. Es sublimirten im Chlorstrome lange Nadeln ab, welche bei 68° schmolzen und in allen Eigenschaften mit dem *Chlorür der Sulfotoluolsäure* übereinstimmten.

0,4215 Grm. derselben gaben 0,3050 AgCl = 17,9 pC. Cl. Die Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_3\\Cl\end{matrix}\right\}$ verlangt 18,4 pC. Cl.

Nach und nach löste sich das Toluolbisulfoxyd bis auf einen geringen Rückstand auf; die Lösung enthielt neben einer kleinen Menge von durch Nebenprocesse freigewordener Schwefelsäure *Sulfochlortoluolsäure.* Diese wurde aus der Flüssigkeit wie bei der Sulfobromtoluolsäure beschrieben ist isolirt und in's Baryumsalz übergeführt. Das Baryumsalz krystallisirte aus heifsem Wasser, worin es schwer löslich ist, in prachtvollen glänzenden fast zolllangen platten Nadeln, die sich in kaltem Wasser sehr wenig lösen. Die freie Sulfochlortoluolsäure bildet einen farblosen, in Wasser leicht löslichen Syrup, der über Schwefelsäure allmälig krystallisirt.

Das sulfochlortoluolsaure Baryum gab bei seiner Analyse folgende Resultate :

1. 0,4215 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° getrocknet 0,0275 = 6,4 pC. H_2O.
2. 0,5650 Grm. verloren bei 140° getrocknet 0,0340 = 6,0 pC. H_2O.
3. 0,3765 Grm. trockenes Salz gaben 0,4210 CO_2 und 0,085 H_2O.
4. 0,4070 „ „ „ „ 0,1740 $SBaO_4$.
5. 0,0995 „ „ „ „ 0,0540 AgCl.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $C_{14}H_{12}Cl_2BaS_2O_6 + 2\,H_2O$.

	Berechnet für $(C_7H_6ClSO_2)_2\}O_2$ Ba		Gefunden		
			3.	4.	5.
C_{14}	168	30,6	30,5	—	—
H_{12}	12	2,2	2,5	—	—
Cl_2	71	12,9	—	—	13,4
Ba	137	25,0	—	25,1	—
S_2	64	11,7	—	—	—
O_6	96	17,6	—	—	—
	548	100,0.			

	Gefunden	
	1.	2.
$2\,H_2O$ verlangt 6,2 pC. H_2O	6,4	6,0 pC.

Brom und Chlor wirken also ähnlich auf Toluolbisulfoxyd ein, wie Salpetersäure, welche, wie Märker angiebt, schliefslich dasselbe in Nitrosulfotoluolsäure überführt.

Jod ist unter gewöhnlichem Drucke ohne Einwirkung auf Toluolbisulfoxyd; aus den mit Jod gemischten Lösungen desselben in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff krystallisirte es auch nach längerem Erwärmen wieder unzersetzt aus.

Toluolsulfür, $\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\}S$.

Das *Toluolsulfür* ist noch nicht dargestellt und beschrieben worden. Es läfst sich nach Analogie der neuerdings von Kekulé *) angegebenen, zur Darstellung des Phenyl-

*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, III, 193.

sulfürs angewandten Methode, durch trockene Destillation der Bleiverbindung des Toluolsulfhydrats erhalten:

$$\begin{matrix}(C_7H_7)_2\\Pb\end{matrix}\Big\}S_2 = PbS + \begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\Big\}S.$$

Die trockene Bleiverbindung des Toluolsulfhydrats, welche man durch Fällung einer alkoholischen Lösung desselben mit Bleizucker als schön gelb gefärbten Niederschlag erhält, wird in einer kleinen Retorte über freiem Feuer erhitzt (sie zersetzt sich erst über 300°), wobei Toluolsulfür als gelbliches Oel überdestillirt und Schwefelblei zurückbleibt. Das so erhaltene Sulfür ist so gut wie rein; um es vollends zu reinigen, löst man es in Aether und verdunstet die Lösung im Wasserbade, schliefslich im Vacuo über Schwefelsäure.

0,2410 Grm. der so dargestellten Verbindung gaben 0,6890 CO_2 und 0,1580 H_2O.

Diefs stimmt zu der Formel $\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\Big\}S$.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	78,5	78,0
H_{14}	14	6,5	7,2
S	32	15,0	—
	214	100,0.	

Das *Toluolsulfür* bildet ein schwach gelbliches dickliches Oel, von unangenehmem, entfernt an Toluolsulfhydrat erinnerndem Geruche, schwerer als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol, und unzersetzt flüchtig. Der Siedepunkt konnte wegen der geringen Menge des Materials nicht genau bestimmt werden. Das Sulfür könnte den Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe sauerstoffreicherer Producte, z. B. $C_{14}H_{14}SO$, $C_{14}H_{14}SO_2$ abgeben. Ich will erwähnen, dafs starke Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf das Toluolsulfür einwirkt, unter Bildung eines nach und nach krystallinisch erstarrenden Productes.

Das Sulfür erstarrte nach 14tägigem Stehen an der Luft wahrscheinlich in Folge von Aufnahme von Sauerstoff plötzlich zu einer weifsen Krystallmasse, die aus der Lösung in Alkohol beim Eindunsten in kleinen weifsen warzenförmigen, bei 42° schmelzenden Krystallen sich abschied. Die Analyse derselben ergab 75,2 pC. C und 6,9 pC. H. Diese Zahlen stimmen zu der Formel $C_{28}H_{28}S_2O$ (welche 75,6 pC. C und 6,3 pC. H verlangt). Diese Verbindung könnte sich möglicherweise nach Gleichung: $2(C_{14}H_{14}S) + O = C_{28}H_{28}S_2O$ gebildet haben, ist aber vielleicht nur ein Gemenge gewesen.

Darstellung des Toluolsulfhydrats.

Die von Vogt *) zuerst zur Darstellung von Phenylsulfhydrat angewandte Methode eignet sich zur Darstellung gröfserer Mengen von Phenylsulfhydrat und Toluolsulfhydrat nicht besonders. Versucht man gröfsere Mengen von Sulfotoluolchlorür durch Zusammenbringen mit einer Mischung von Zink und Schwefelsäure zu reduciren, so erhält man eine unverhältnifsmäfsig geringe Ausbeute. Abgesehen davon, dafs das Zink von dem Chlorür oft umlagert wird und in Folge dessen die Wasserstoffentwickelung aufhört, wird das Chlorür, sobald die Temperatur der Flüssigkeit 100° erreicht, in Toluolschwefelsäure übergeführt, eine Verbindung, welche durch nascirenden Wasserstoff nicht zu Sulfhydrat reducirt wird; daher rührt die geringe Ausbeute, welche man aus dem Chlorür erhält. Wir empfehlen deshalb zur Darstellung von Toluolsulfhydrat, das Chlorür zunächst durch Behandlung seiner Lösung in Benzol mit Natriumamalgam in das Natriumsalz der toluolschwefligen Säure überzuführen (man erhält bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel fast eine quantitative Ausbeute an toluolschwefliger Säure) und die wäs-

*) Diese Annalen CXIX, 142.

serige Lösung des Salzes direct, ohne vorherige Abscheidung des zugleich entstehenden Kochsalzes, mit dem Gemische von Zink und Schwefelsäure zu destilliren. Die Methode schliefst allerdings *eine* Operation mehr in sich; dafür erhält man aber eine sehr viel gröfsere Ausbeute an Toluolsulfhydrat, denn eine Umlagerung des Zinks mit einem festen Körper oder eine Ueberführung der toluolschwefligen Säure in eine durch den nascirenden Wasserstoff nicht reducirt werdende Verbindung findet nicht statt.

Dieselben Vortheile bietet selbstverständlich die Methode bei der Darstellung des Phenylsulfhydrats.

---

57) Ueber das Verhalten des Chondrins beim Kochen mit Schwefelsäure und Barytwasser;

von *Robert Otto.*

Bekanntlich entsteht, wie Braconnot*) zuerst nachgewiesen hat, durch Kochen von Glutin mit Schwefelsäure aufser anderen Producten Leucin und Glycocoll. Zur Darstellung des Glycocolls läfst man nach Braconnot Leim mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdünnt dann die entstandene Lösung mit Wasser, kocht sie einige Stunden, entfernt die Schwefelsäure mit Kreide, dampft das Filtrat vom Gyps bis zum Syrup ein und läfst diesen einen Monat stehen.

Es scheiden sich dann in demselben Krystalle von Glycocoll aus, welche durch Waschen mit schwachem Weingeist

*) Vgl. J. Dumas, Handbuch der Chemie, 1846, VII, 626.

von anhängender Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser vollends gereinigt werden können.

Ob der Knorpelleim, das Chondrin, unter denselben Verhältnissen ebenfalls Glycocoll liefert, scheint mit Sicherheit noch nicht entschieden zu sein. Hoppe-Seyler *) konnte in der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chondrin, nach dem Braconnot'schen Verfahren, erhaltenen Flüssigkeit nur Leucin, kein Glycocoll nachweisen, erhielt jedoch durch Kochen von Chondrin mit Kali eine Lösung, in welcher er, obschon es ihm nicht glückte, aus ihr Glycocoll in Substanz abzuscheiden, dennoch wegen ihres Verhaltens gegen Kupferoxydhydrat die Gegenwart von Glycocoll annehmen zu dürfen glaubte **). Die Unmöglichkeit seiner Abscheidung erklärt er durch die gleichzeitige Gegenwart von Alkalisalzen.

Er zog den durch 30-stündiges Kochen des Chondrins mit Kali, Neutralisation des Alkali's mit Schwefelsäure u. s. w. erhaltenen Verdunstungsrückstand mit vielem Alkohol aus und erhielt beim Eintrocknen dieser Lösung einen Syrup, welcher beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat eine blaue Flüssigkeit gab, in welcher sich nach ihrer Concentrirung kleine Krystalle bildeten, die Hoppe für Glycocoll-Kupfer anzusehen geneigt ist. Es gelang ihm aber nicht, aus ihnen Glycocoll abzuscheiden, da er aus ihrer wässerigen Lösung nicht im Stande war, durch Schwefelwasserstoff das Kupfer fortzuschaffen. Dafs Hoppe durch seine Versuche die Frage, ob das Chondrin unter den erwähnten Umständen Glycocoll liefert oder

*) De cartilagin. struct. et chondr. Inaug.-Diss. Berlin 1850. Auch Archiv f. patholog. Anatomie V, 170; Journal f. pract. Chemie LVI, 129

**) Er sagt: „dafs der Extract grofse Mengen von Glycin enthalten habe, kann nach obigem — nämlich dem Verhalten gegen Kupferoxydhydrat — keinem Zweifel unterliegen.

nicht, nicht für endgültig entschieden hält, geht daraus hervor, dafs er in seinem Handbuche der physiologischen und pathologischen chemischen Analyse (2. Aufl., S. 158) lediglich anführt: „durch Kochen mit Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure, ebenso durch Fäulnifs zerlegt sich das Chondrin unter Bildung von Leucin", die Frage der Glycocoll-Bildung nicht berührt. Gorup-Besanez sagt in seinem Lehrbuche der physiologischen Chemie (2. Aufl., S. 142): „beim Kochen mit Schwefelsäure soll das Chondrin nur Leucin, kein Glycocoll geben"; Kühne endlich in seinem Lehrbuche der physiologischen Chemie (S. 385): „das Chondrin liefert vor Allem beim Kochen mit Schwefelsäure kein Glycocoll, nur Leucin. Wenn es sich bestätigen sollte, dafs es bei keiner Behandlung, auch mit Alkalien und Kalkhydrat nicht, Glycocoll liefere, so würde es offenbar kaum mit dem Glutin zusammenzustellen sein."

Es schien mir deshalb nicht unwichtig zu sein, durch neue Versuche die Frage, ob aus dem Chondrin unter Umständen Glycocoll entsteht oder nicht, endgültig zu entscheiden.

Zu den Versuchen dienten Rippenknorpel vom Kalbe, die vom Perichondrium sorgfältig befreit, durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure, Aether und Alkohol von Salzen, Fetten u. s. w. gereinigt und in bekannter Weise durch Kochen mit Wasser in Chondrin übergeführt wurden.

Einwirkung von Schwefelsäure. — Hoppe liefs zu der Zersetzung des Chondrins dasselbe drei Tage mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure stehen, verdünnte dann mit Wasser und kochte. Da nach dieser Methode das möglicher Weise entstandene Glycocoll wieder zerstört sein konnte, so wandte ich von vornherein *verdünnte* Schwefelsäure an.

2 Theile Knorpelleim wurden mit einem Gemische aus 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 13 Theilen Wasser ungefähr 30 Stunden am sogenannten aufsteigenden Kühler gekocht. Die erhaltene bräunliche Flüssigkeit wurde mit Bleiglätte von der Schwefelsäure befreit, das Filtrat vom schwefelsauren Blei eingedampft. Der dabei bleibende braune zähe Syrup (S) mit verdünntem Weingeist in einem verschlossenen Gefäfse mehrere Wochen stehen gelassen, zeigte keine Spur einer Abscheidung von Glycocoll. Die braune alkoholische Lösung lieferte bei freiwilliger Verdünstung reichliche Mengen von Krystallen, die durch Liegenlassen auf einem porösen Steine von anhängender Mutterlauge befreit, durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, sich als Leucin auswiesen. Auch auf anderen Wegen gelang es nicht, Glycocoll nachzuweisen. Es wurde der bei 100 bis 105° sorgfältig getrocknete Syrup (S) mit salzsäurehaltigem absolutem Weingeist (durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in absoluten Alkohol dargestellt) ausgekocht. Dieser hätte das Glycocoll als salzsaure Verbindung auflösen müssen, welche, wie bekannt, durch ihre Löslichkeit in Weingeist vor dem Glycocoll ausgezeichnet ist. In die erhaltene Lösung wurde nun bis zur Alkalinität trockenes Ammoniak eingeleitet. Hätte die salzsaure Flüssigkeit Glycocoll enthalten, so hätte dieses sich neben Chlorammonium abscheiden müssen. Die durch Ammoniak aus der Lösung auch nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle bestanden aber ausschliefslich aus Chlorammonium.

Endlich wurde die wässerige Lösung des Syrup (S) mit basisch-essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei im Wasserbade eingedampft und der dabei bleibende Syrup mit ammoniakhaltigem Weingeist stehen gelassen.

Es schied sich kein Glycocoll aus. Ebensowenig lieferte das Filtrat vom ursprünglichen Bleiniederschlage Glycocoll. Nur Leucin konnte aus demselben dargestellt werden.

Hieraus folgt also, dafs *beim Kochen von Chondrin mit Schwefelsäure kein Glycocoll, nur Leucin entsteht.*

Einwirkung von Baryumhydrat. — Hoppe kochte das Chondrin mit Kali und Kalk. Ich zog es vor, wegen der Leichtigkeit, mit welcher man im Stande ist, dasselbe nach der Zersetzung aus der Flüssigkeit zu entfernen, mich zur Zersetzung des Baryumhydrats zu bedienen. Mit diesem wurde das Chondrin am aufsteigenden Kühler 60 Stunden gekocht und aus der entstandenen Lösung der Baryt durch Schwefelsäure, dann diese durch Bleiglätte entfernt. Das Filtrat vom schwefelsauren Blei hinterliefs beim Eindunsten einen Syrup, aus welchem es nicht gelang, nach den oben angegebenen Methoden Glycocoll darzustellen. Wie Hoppe, so fand auch ich, dafs die vom Baryt u. s. w. befreite Lösung die Fähigkeit besitzt, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat aufzulösen; aber bei der Unmöglichkeit, aus derselben Glycocoll darzustellen, glaube ich eher annehmen zu dürfen, dafs sie diese Eigenschaft einem anderen, nicht näher bekannten Stoffe verdankt. Da in der vom Baryt befreiten Flüssigkeit Salze nicht vorhanden waren, so kann man diesen die Nichtausscheidung des Glycocolls selbstverständlich nicht zur Last legen. Auch Leucin habe ich nicht nachweisen können. Gestützt auf diese Versuche glaube ich annehmen zu dürfen, dafs aus *dem Chondrin weder beim Kochen mit Säuren noch mit Alkalien Glycocoll entsteht.*

Ueber den Chlorschwefelsäureäther;

von *Th. v. Purgold* *).

Vor einer Reihe von Jahren hat Kuhlmann **) beobachtet, dafs, wenn man Chlorwasserstoffätherdampf zu wasserfreier Schwefelsäure leitet, eine an der Luft rauchende, bei der Destillation sich zersetzende Flüssigkeit gebildet wird. Diese Flüssigkeit gab ihm bei Behandlung mit Wasser ein Oel von durchdringendem, an den des Chlorkohlensäureäthers erinnerndem Geruch, welches er nicht weiter untersuchte. Ich habe auf Wurtz' Vorschlag in dessen Laboratorium diesen Gegenstand wieder aufgenommen, und theile hier die Resultate meiner Untersuchung mit.

Läfst man Chlorwasserstoffäther zu wasserfreier Schwefelsäure bei 0° treten, so verflüssigt sich die letztere allmälig und man kann sich davon überzeugen, dafs die resultirende Flüssigkeit noch eine erhebliche Menge der beiden, zur Einwirkung auf einander gebrachten Körper enthält. Erhitzt man dieses Gemische auf 100°, so bräunt es sich und entwickelt es schweflige Säure. Giefst man es aber tropfenweise in Wasser von 0°, so erhält man eine untere Schichte eines Oels, welches nach dem Waschen und Entwässern mittelst Chlorcalciums schon durch diese Behandlung von dem Theil der Schwefelsäure und des Chlorwasserstoffäthers befreit ist, welche nicht auf einander eingewirkt hatten. Dieses Oel zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, etwas oberhalb 100°. Im leeren Raume geht es fast vollständig zwischen 70 und 110° über; in dem Kolben bleibt eine geringe Menge eines öligen gefärbten Rückstandes.

*) Compt. rend. LXVII, 451.

**) Diese Annalen XXXIII, 108.

Der gröfste Theil geht zwischen 70 und 90° über. Nach mehreren Rectificationen wird eine Flüssigkeit erhalten, welche im leeren Raume bei 80 bis 82° siedet. Dieselbe ergab bei der Analyse Zahlen, welche ziemlich gut zu der Formel $C_2H_5ClSO_3$ stimmen:

	berechnet	gefunden
C	16,60	16,78
H	3,46	3,58
Cl	24,56	24,08
O	22,14	20,89.

Dieser Körper resultirt also aus der Addition des Chlorwasserstoffäthers zu der wasserfreien Schwefelsäure. Da der Körper sich bei jeder Destillation theilweise zersetzt, wobei sich etwas Chlorwasserstoffsäure entwickelt und der Rückstand reicher an freier Schwefelsäure wird (wovon ich mich überzeugt habe), so erklären sich die kleinen Abweichungen meiner Analyse leicht.

Die Substanz, deren Analyse so eben mitgetheilt wurde, ist ein farbloses, das Licht stark brechendes, sehr stark riechendes und die Augen heftig reizendes Oel. Das specif. Gewicht ist bei 0° = 1,3790, bei 27° = 1,3556, bei 61° = 1,3240. Der Ausdehnungscoëfficient ist zwischen 0 und 27° = 0,0006393, zwischen 27 und 61° = 0,0007155. Diese Coëfficienten sind also sehr hohe.

Kaltes Wasser zeigt auf diese Flüssigkeit fast keine lösende Wirkung; dieselbe löst sich in heifsem Wasser unter schwacher Zersetzung. Wird sie in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser auf 100° erhitzt, so giebt sie gewöhnlichen Aether, etwas Chlorwasserstoffäther und Chlorwasserstoffsäure, während die ganze Menge des Schwefels zu Schwefelsäure wird. Mit Alkohol giebt sie die gleiche Reaction, aber die Chlorwasserstoffsäure bildet wieder Aethylchlorür. Mit essigsaurem Natron in concentrirter wässeriger Lösung giebt sie essigsaures Aethyl, schwefelsaures Natron

und freie Essigsäure. Diese Reactionen lassen zwischen den isomeren Formeln wählen :

$C_2H_4ClSO_2OH$	$C_2H_4(OH)SO_2Cl$	$C_2H_5O.SO_2Cl$
Chlorisäthionsäure	Isäthionylchlorür	Chlorschwefelsäureäther.

Der erste dieser Körper, welchen Kolbe dargestellt hat, besitzt ganz andere Eigenschaften, als die von mir untersuchte Substanz. Er ist krystallisirbar, farblos, wird durch Wasser, selbst im zugeschmolzenen Rohre bei 100°, nicht zersetzt. Der zweite jener Körper ist noch nicht bekannt, aber er könnte mit Wasser nur die mit grofser Stabilität begabte Isäthionsäure geben. Die Vermuthung, dafs die fragliche Substanz der dritte Körper sei, wird hingegen sehr genau durch die oben angegebenen Reactionen bestätigt, für welche ich hier die Gleichungen folgen lasse :

$$2\,C_2H_5O.SO_2Cl + 3\,H_2O = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + SH_2O_4 + HCl;$$

$$C_2H_5O.SO_2Cl + 2\,C_2H_5(OH) = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + SH_2O_4 + C_2H_5Cl;$$

$$C_2H_5O.SO_2Cl + 2\,C_2H_3O(ONa) = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O + SNa_2O_4 + HCl + C_2H_3O(OH).$$

Die Substanz ist somit Chlorschwefelsäureäther, welchen man auch als Sulfovinylchlorür bezeichnen könnte. Die Lösungen der fixen und der kohlensauren Alkalien wirken in der Kälte nur sehr langsam auf den Chlorschwefelsäureäther ein. Bei dem Erhitzen geht die Reaction lebhafter vor sich, aber sie giebt kaum Spuren eines Salzes einer organischen Säure, da der gröfste Theil zu schwefelsaurem und salzsaurem Alkali wird. Alkoholische Lösungen wirken in demselben Sinne, aber energischer.

Man sieht, dafs bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf diesen Körper eine mit dem Taurin isomere Verbindung entstehen kann; wässeriges Ammoniak wirkt lebhaft auf ihn ein und giebt eine krystallinische organische Verbindung. Ich beabsichtige, auf diese verschiedenen Reactionen zurückzukommen.

Schmilzt man flüssigen Chlorwasserstoffäther mit einem grofsen Ueberschusse von wasserfreier Schwefelsäure in ein Glasrohr ein, läfst das Ganze auf die gewöhnliche Temperatur kommen und mischt dann durch Schütteln, so findet lebhafte Wärmeentwickelung statt und die beiden Schichten verschwinden unter Bildung einer gelblichen Flüssigkeit. Giefst man nun den Inhalt des Rohres in Wasser, so löst er sich vollständig; man sättigt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, behandelt mit kohlensaurem Kali und dampft ein. Das trockene Kalisalz löst sich in siedendem Alkohol unter Zurücklassung von Chlorkalium, und krystallisirt bei dem Erkalten in hübschen weifsen Nadeln, welche bei der Analyse 27,24 pC. K ergaben; die Formel $C_2H_3(OH)\begin{cases}SO_2O\\SO_2O\end{cases}$ würde 27,76 pC. K verlangen. — Die Verbindung, welche dieses Salz entstehen läfst, scheint auch ein secundäres Product der Bildung des Chlorschwefelsäureäthers zu sein; behandelt man nämlich die von der Darstellung dieses Körpers herrührende Waschflüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und dann mit kohlensaurem Kali in der eben angegebenen Weise, so erhält man eine geringe Menge eines Kalisalzes, welches mit dem vorhergehenden identisch zu sein scheint. Man erklärt sich leicht die Bildung dieses neuen Körpers durch die Gleichung:

$$C_2H_5Cl + 2\,SO_3 = C_2H_3(OH)\begin{cases}SO_2Cl\\SO_2OH\end{cases};$$

dieser Körper giebt bei seiner Zersetzung durch Wasser die Säure der vorhergehenden Salze. Ich beabsichtige, die Bedingungen zu untersuchen, unter welchen sich die vorhergehenden Derivate mit 1, 2 und vielleicht 3 Mol. Schwefelsäure bilden.

Ueber die Darstellung des Urans;

von *E. Peligot* *).

Peligot theilt folgendes von A. Valenciennes angewendete Verfahren zur Darstellung des Urans als eines, welches gute Resultate ergab, mit. Ein Gemenge von 75 Grm. Uranchlorür, 150 Grm. getrocknetem Chlorkalium und 50 Grm. in kleine Stücke zerschnittenem Natrium wird in einen Porcellantiegel gebracht und das Gemenge mit einer Schichte Chlorkalium überdeckt; der Porcellantiegel wird in einen Graphittiegel gestellt und der Zwischenraum mit trockenem Kohlenstaub ausgefüllt. Man erhitzt mit Holzkohlen in einem Windofen. Die Einwirkung geht bei Rothglühhitze mit Regelmäfsigkeit vor sich. Man giebt dann möglichst rasch starkes Feuer, so dafs das Metall schmilzt ohne dafs das Flufsmittel sich verflüchtigt. In der resultirenden sehr dichten schwarzen Schlacke findet man reducirtes Uran, welches man durch Waschen abscheidet. — Bei dieser Darstellung ist einerseits die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten, welche das Uranchlorür zersetzt und es zu einem durch das Natrium nicht reducirbaren Oxyd umwandelt; andererseits ist das Metall während seines Erkaltens vor der Berührung mit atmosphärischer Luft zu bewahren. — Peligot fand das specifische Gewicht von so dargestelltem Uran = 18,33.

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXVII, 507. Vgl. diese Annalen XCVII, 256.

Ausgegeben am 14. Januar 1869.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIX. Bandes zweites Heft.

Ueber Isomerieen der aromatischen Säuren.

III. Ueberführung der Benzoësäure in Anthranilsäure und Salicylsäure;

von *H. Hübner* und *A. Petermann.*

Für diejenigen Arten der Isomerie, welche auf die Stellung *gleicher* Bestandtheile in *ungleichen* Gruppen einer Verbindung zurückzuführen sind (z. B. Aethylameisenäther und Methylessigäther oder Oxyäthylessigsäure und Oxyessigsäureäthyläther), hat man meist allgemeine Darstellungswege, um durch sie die eine oder andere der isomeren Verbindungen dieser Art zu erhalten.

Dagegen für die Fälle von Isomerie, welche durch die *verschiedene* Stellung gleicher Bestandtheile in *gleichen* Gruppen hervorgerufen waren (z. B. Oxybenzoësäure und Salicylsäure), hatte man bisher kein ganz allgemeines Verfahren, um sie herbeizuführen; besonders kein Verfahren, welches aus einer Grundverbindung alle ihre isomeren Abkömmlinge abzuleiten gestattete. Die einzelnen isomeren Verbindungen erhielt man zuweilen gleichzeitig neben einander, oder gelangte zu ihnen von verschiedenen nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehenden Verbindungen, oder solchen

Verbindungen, die nicht zu derselben chemischen Art (Säuren oder Basen u. s. w.) gehören.

Das Verfahren zur Darstellung von isomeren Verbindungen der letztgenannten Gattung, welches der eine von uns schon verschiedentlich verwerthet hat, erlaubt voraussichtlich für viele Fälle aus einer Grundverbindung alle isomeren Abkömmlinge darzustellen.

Das früher schon mitgetheilte Verfahren beruht darauf, dafs in dem einen Fall leicht verdrängbare Grundstoffatome einer Verbindung durch andere Bestandtheile einfach vertreten werden, in den übrigen Fällen aber vor dieser Vertretung eine oder mehrere Stellen in der Verbindung vorübergehend durch Ausfüllen mit Grundstoffen, die sich durch die einzuführenden Bestandtheile nicht verdrängen lassen, unzugänglich gemacht werden.

Diefs Verfahren schliefst die Annahme ein, dafs gleichartige, z. B. chemisch-negative Bestandtheile, wie Cl, Br, NO_2, in einer Verbindung *dasselbe* Wasserstoffatom oder überhaupt dieselbe chemisch-positive Einheit verdrängen.

Da nun aber alle Fälle der Isomerie zuletzt auf eine mehr oder weniger grofse Verschiedenheit in der Stellung der Bestandtheile gleicher Verbindungen zurückzuführen sind, so läfst sich das angeführte Verfahren vielleicht noch weiter ausdehnen.

In dieser Abhandlung werden wir die Ueberführung der Benzoësäure oder der Brombenzoësäure in die Meta- oder Salicylreihe behandeln. Da wir aber von der Brombenzoësäure ausgehen, so mufs zunächst nachgewiesen werden, dafs nur *eine* Brombenzoësäure durch die Einwirkung von Brom auf Benzoësäure entsteht und sich aus dieser voraussichtlich durch unmittelbare Vertretung des Broms, z. B. durch OH Oxybenzoësäure bilden mufs, während sich auf

dem oben angeführten Wege aus derselben Brombenzoësäure Salicylsäure erhalten läfst.

Untersuchung der rohen Brombenzoësäure auf eine andere als die bei 153° schmelzende Monobrombenzoësäure.

Durch Destillation konnte eine bedeutende Menge der rohen Brombenzoësäure leicht von der unangegriffenen Benzoësäure befreit werden. Man braucht nur die gut getrocknete Säure so lange zu destilliren, bis ein eingesenktes Thermometer 280° zeigt, dann befindet sich fast alle Benzoësäure im Destillat.

Der feingeriebene Säurerückstand aus dem Destillirgefäfs wurde nun mehrfach mit zu seiner vollständigen Lösung unzureichenden Wassermengen ausgekocht. Aus vier so erhaltenen Lösungen schieden sich nach dem Erkalten Säuremengen aus, die sämmtlich bei 153° schmolzen. Auch aus dem geringen schwarzen Rückstand, der nach der vierten Auskochung zurückblieb, zog Ammoniak eine kleine Menge bei 152 bis 153° schmelzender Brombenzoësäure aus. Es bestand demnach der ganze schwerflüchtige Theil der rohen Brombenzoësäure aus nur *einer* zwischen 152 und 153° schmelzenden Säure. Auch die unter 280° übergehende, mit Benzoësäure gemengte Brombenzoësäure wurde wiederholt mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Wassermengen ausgekocht und so in fünf verschiedene Lösungen übergeführt. Aus diesen schieden sich Säuremengen mit folgenden Schmelzpunkten aus :

122°, 128°, 135°, 140° und 144°.

Diese Schmelzpunkte steigen nahezu von dem der Benzoësäure (121°) bis zu dem der bekannten Brombenzoësäure (153°). Man hatte es also der gröfsten Wahrscheinlichkeit nach nur mit einem Gemisch dieser Säuren zu thun. Da nun aber selbst das unter 280° übergehende Destillat und

unzweifelhaft der über 280° siedende Rückstand nur die unveränderlich bei 153° schmelzende Brombenzoësäure enthielt, so entsteht *beim Behandeln von Benzoësäure mit Brom nur eine Monobrombenzoësäure und die wohlunterschiedenen isomeren Bromnitrobenzoësäuren* (diese Annalen CXLIII, 230) *bilden sich erst beim Nitriren.*

Trennung der α- und β-Bromnitrobenzoësäure. — Die reine Brombenzoësäure wurde in der bekannten Art nitrirt und die Bromnitrosäure in das Natriumsalz verwandelt. Trägt man das Säuregemisch in eine siedende Lösung von kohlensaurem Natrium ein, so krystallisirt beim Erkalten β bromnitrobenzoësaures Natrium in grofsen, sehr gut ausgebildeten vierseitigen Tafeln aus. Sehr gesättigte Lösungen scheiden das Salz in Nadeln ab (diese Annalen CXLIII, 235). Am Schnellsten und Reinsten erhält man die Krystalle, wenn man einen Ueberschufs von Alkali vermeidet und in die stark eingeengte, mit Alkohol vermischte Lösung einige gut ausgebildete Krystalltafeln desselben Salzes legt.

Die aus dem mit Alkohol gewaschenen Natronsalz abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 139 bis 140° (nach Hübner und Ohly 140 bis 141°).

Die Mutterlauge des β bromnitrobenzoësauren Natriums wurde mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure, welche wegen überschüssig vorhandener α Säure nicht mehr unter Wasser schmolz, wiederholt mit sehr kleinen Mengen Wasser ausgekocht, bis ein so gut wie unlösliches Pulver zurückblieb. Diefs Pulver wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und die Säure in diesem lockeren Zustand noch einmal ausgekocht.

Die so erhaltene α Bromnitrobenzoësäure schmolz bei 250° (Hübner und Ohly 248°). Die Ausbeute an α Bromnitrobenzoësäure ist theilweise deshalb sehr gering, weil man nur

einen Theil derselben vollständig von der β Bromnitrobenzoësäure trennen kann.

α- und β-Bromamidobenzoësäure. — F. Mecker (Zeitschrift für Chemie III, 564) hat, gemeinschaftlich mit dem einen von uns, gefunden, dafs es zweckmäfsiger ist, nicht mit Zink und Schwefelsäure (diese Annalen CXLIII, 242), sondern mit Zinn und Salzsäure die Bromnitrobenzoësäuren zu reduciren, um die Bildung von Azosäuren zu vermeiden.

Die Nitrosäure wurde mit gekörntem Zinn und roher Salzsäure in folgendem Verhältnifs in einem geräumigen Kolben zusammengebracht:

$$C_7H_4Br(NO_2)O_2 + 6\,HCl + 6\,Sn = C_7H_4Br(NH_2)O_2 + 6\,SnCl + 2\,H_2O.$$

Nach schwacher Erwärmung beginnt die Einwirkung bald so heftig zu werden, dafs leicht ein Ueberschäumen eintritt. Ist die stürmische Einwirkung vorüber, so kocht man noch einige Zeit.

Nach dem Erkalten und Verdünnen der Lösung scheidet sich dann die gröfste Menge der Bromamidosäuren ab. Aus der Mutterlauge wird das Zinn durch kohlensaures Natrium entfernt und nach dem Ansäuern mit essigsaurem Kupfer der übrige Theil der Bromamidosäuren, oder, wie diefs häufig vorkommt, der schon entbromten Bromamidosäuren, als Kupfersalz gefällt.

β Bromamidobenzoësäure scheidet sich bei der eben angeführten Darstellung aus reiner β Bromnitrobenzoësäure, besonders leicht selbst aus der Zinnlösung in farblosen langen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 208° (nicht wie früher angegeben ist bei 204°); sie ist unzersetzt flüchtig und sehr schwer in Wasser löslich. In der Mutterlauge findet sich nach Entfernung des Zinns fast ganz reine Metaamidobenzoësäure (Schmelzpunkt 142 bis 144°), *keine* Bromamidobenzoësäure. Will man daher möglichst viel Bromamidobenzoësäure erhalten, so darf man das Zinn und die Salzsäure nicht zu

heftig und lange auf die β Brommitrobenzoësäure einwirken lassen.

Die diese Annalen CXLIII, 246 aufgeführte Verbrennung der Säure zeigt, dafs sie rein war. Zu den dort (S. 243) beschriebenen Salzen fügen wir das schön hellblaue Kupfersalz hinzu, welches man als unlöslichen Niederschlag aus einem löslichen Salz der β Bromamidobenzoësäure und essigsaurem Kupfer erhält.

α Bromamidobenzoësäure, aus α Bromnitrobenzoësäure auf gleiche Art wie die β Säure dargestellt, bildet farblose Nadeln, die unmittelbar oder nachdem sie durch Papier verflüchtigt worden waren, den Schmelzpunkt 171 bis 172° zeigten und ziemlich schwer löslich in Wasser sind.

1. 0,2049 Grm. der Säure gaben 0,2923 CO_2 und 0,05715 H_2O.
2. 0,2300 „ „ „ „ 0,2004 AgBr.
3. 0,1400 „ „ „ „ bei 23° Wärme u. 750^{mm} Druck 9,0 CC. N; d. h. :

	berechnet		gefunden
C_7	84	38,89	38,9
H_6	6	2,8	3,1
Br	80	37,0	37,08
N	14	6,5	7,1
O_2	32	14,81	—
	216	100,00.	

Den früher (diese Annalen CXLIII, 245) aufgeführten Salzen reihen wir noch die Beschreibung und Analyse des kaum blafsblauen, in Wasser unlöslichen *Kupfersalzes* an, welches man aus einem löslichen Salz der α Bromamidobenzoësäure mit essigsaurem Kupfer erhält.

0,1390 Grm. des 24 Stunden über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Trocknen bei 110° kein Wasser und gaben 0,0218 CuO = 0,017407 Cu.

	berechnet		gefunden
$[C_6H_3Br(NH_2)COO]_2$	430	87,15	—
Cu	63,4	12,85	12,52
	493,4	100,00.	

Es ist nach dem Angeführten anzunehmen, dafs die α- und β-Bromamidobenzoësäure *verschieden* sind, besonders auch da sie aus den verschiedenen Bromnitrobenzoësäuren entstehen.

Umwandlung der Bromamidobenzoësäuren in Amidosäuren. — Wie früher angeführt worden ist, kann das Brom durch Zinn und Salzsäure herausgenommen werden; daher ist es uns vorgekommen, dafs z. B. der aus der Mutterlauge der β Bromamidobenzoësäure, nach dem Entfernen des Zinns und dem Ansäuern mit Essigsäure, durch essigsaures Kupfer erzeugte grüne Niederschlag bereits nur sehr wenig verunreinigte β Metaamidobenzoësäure enthielt.

Schneller gelangt man zum Ziel, wenn man die freien Bromamidosäuren oder auch ihre leicht zu reinigenden Kupfersalze mit viel Wasser und der genügenden Menge Natriumamalgam unter Vermeidung von Wärme so lange schüttelt, bis sich lebhaft Wasserstoff entwickelt. Das so erhaltene Natronsalz der Amidosäuren wird wie oben angegeben durch Ansäuern mit Essigsäure und Fällung mit essigsaurem Kupfer in das Kupfersalz übergeführt und daraus die Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und als solche oder als schwefelsaure Verbindung durch Umkrystallisiren weiter gereinigt.

Metaamidobenzoësäure (Anthranilsäure). — Es wird sich zeigen, dafs die Amidosäuren aus α- und β-Bromamidobenzoësäure *beide gleich* Anthranilsäure sind.

1) *β Metaamidobenzoësäure,* $C_6H_4.NH_2.CO.OH$. — Zur vollständigen Reinigung der β Metaamidobenzoësäure aus β Bromamidobenzoësäure wurde ihre umkrystallisirte schwefelsaure Verbindung durch Kochen mit kohlensaurem Baryum in das Baryumsalz, diefs mit essigsaurem Kupfer in das Kupfersalz verwandelt und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung schieden sich gelbliche Nadeln ab, die beim Umkrystallisiren fast farblos wurden. Die Säure bildet lange glänzende, am Licht gelblich werdende, durch Papier unzersetzt flüchtige Nadeln, die den unveränderlichen Schmelzpunkt von 144° zeigen. In Wasser und Alkohol ist die Säure bei geringer Erwärmung leicht löslich. Ihre Lösungen schmecken süfs und zeigen eine starke blaue Fluorescenz, wahrscheinlich aber nur so lange sie nicht ganz rein sind.

0,3155 Grm. der zwei Tage über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben 0,1429 H_2O = 0,01588 H und 0,7054 CO_2 = 0,19236 C; d. h. :

	berechnet		gefunden
C_7	84	61,31	60,97
H_7	7	5,11	5,03
N	14	10,22	—
O_2	32	23,36	—
	137	100,00.	

β Metaamidobenzoësaures Baryum, $[C_6H_4(NH_2)COO]_2Ba$.— Das Salz wurde durch Kochen des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Baryum dargestellt. Es wird in lebhaft glänzenden platten, schwach gelblichen Nadeln erhalten. Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, daher es aus diesem Lösungsmittel gut krystallisirt.

0,3686 Grm. Baryumsalz verloren weder bei 24stündigem Trocknen über Schwefelsäure, noch bei 5stündigem Trocknen bei 125° Wasser und gaben 0,2088 $BaSO_4$ = 0,12277 Ba.

	berechnet		gefunden
$[C_6H_4(NH_2)COO]_2$	272	66,51	—
Ba	137	33,49	33,31
	409	100,00.	

β Metaamidobenzoësaures Calcium. — Kocht man die Lösung der schwefelsauren Metaamidobenzoësäure oder die

der freien Amidosäure mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Kalk oder mit Kalkwasser, so erstarrt die Lösung beim Eindampfen zu einem farblosen klaren Krystallbrei.

β Metaamidobenzoësaures Kupfer, $[C_6H_4(NH_2)COO]_2Cu$. — Wird die eingeengte Lösung des Baryumsalzes schwach essigsauer gemacht und mit essigsaurem Kupfer versetzt, so fällt ein hellgrüner Niederschlag, der sich sofort absetzt und, da er in kaltem Wasser ganz unlöslich ist, leicht und vollständig ausgewaschen werden kann. Getrocknet ist das Kupfersalz blafs blaugrün, seideglänzend und mikroscopisch krystallinisch.

I. 0,2536 Grm. verloren weder beim Stehen über Schwefelsäure noch beim Trocknen bei 125° Wasser und gaben 0,0589 CuO = 0,04698 Cu. Ferner gaben 0,1548 Grm. des Kupfersalzes 11,2 CC. N bei 10,9° Wärme und 750,1^{mm} Druck, also 0,01317 Grm. N.

Dann II. 0,2090 Grm. des Salzes gaben 0,0803 H_2O und 0,3809 CO_2, und 0,1448 Grm. des Salzes gaben bei 17° Wärme und 754^{mm} Druck 9,9 CC. N. Daher

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	168	50,09	—	49,7
H_{12}	12	3,58	—	4,1
N_2	28	8,35	8,51	7,9
O_4	64	19,08	—	—
Cu	63,4	18,90	18,53	—
	335,4	100,00.		

β Metaamidobenzoësaures Silber, $C_6H_4.NH_2.CO.O.Ag$. — Fällt man die heifse eingeengte Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein flockiger weifser Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. Das Silbersalz löst sich ohne Zersetzung in kochendem Wasser und scheidet sich in weifsen, lebhaft glänzenden feinen Nadeln ab, die sich im Sonnenlicht gelb färben und getrocknet das Aussehen von metallischem Silber haben.

0,2550 Grm. des über Schwefelsäure und dann bei 120° getrockneten Salzes gaben kein Wasser ab und lieferten 0,1498 AgCl = 0,1127 Ag = 44,19 pC.

	berechnet		gefunden
$C_6H_4(NH_2)COO$	136	55,74	—
Ag	108	44,26	44,19
	244	100,00.	

β Metaamidobenzoësaures Blei, $[C_6H_4(NH_2)COO]_2Pb$, entsteht, wenn man die Lösung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Blei kocht, oder die Lösung des Baryumsalzes mit essigsaurem Blei fällt. Aus stark eingedampften Lösungen erhält man dann einen weifsen dichten Niederschlag, der beim längeren Stehen krystallinisch wird. Wasser und Alkohol lösen das Salz leicht in der Wärme und es scheidet sich beim Erkalten aus diesen Lösungen in sehr kleinen, verwachsenen, am Licht gelblich werdenden Nadeln ab.

0,3060 Grm. des bei 125° ohne Wasserverlust getrockneten Salzes gaben 0,1420 PbO = 0,13181 Pb.

	berechnet		gefunden
$[C_6H_4(NH_2)COO]_2$	272	56,78	—
Pb	207	43,22	43,08
	479	100,00.	

Schwefels. β Metaamidobenzoësäure, I. $SO_4H_2[C_6H_4(NH_2)COOH]_2 + 2aq$. — Engt man eine Auflösung von Metaamidobenzoësäure in Schwefelsäure stark ein, so erstarrt die Lösung nach dem Erkalten zu einem Krystallkuchen sternförmig vereinigter, stark gebräunter Nadeln, die sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lassen. Mit etwas Thierkohle kann man sie reinigen und erhält dann derbe, schief abgestumpfte vierseitige Säulen, die aber selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren blafsgelb gefärbt sind. Sie verlieren bei 125° ihr Krystallwasser und schmelzen bei 188°.

0,5635 Grm. des mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Trocknen auf 125° 0,0503 H_2O = 8,92 pC.

Bei fortgesetzter erhöhter Erhitzung trat Zersetzung ein, das Gewicht nahm ununterbrochen stark ab und die Verbindung bräunte sich.

0,2264 Grm. der wasserhaltigen Verbindung gaben 0,1261 $BaSO_4$ = 0,01732 S = 7,65 pC.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	41,18	—
H_{16}	16	3,92	—
N_2	28	6,86	—
S	32	7,84	7,65
O_8	128	31,38	—
2 aq.	36	8,82	8,92
	408	100,00.	

II. $SO_4H_2[C_6H_4(NH_2)COOH]_2$ + aq. wird auf dieselbe Weise wie das vorige Salz erhalten, nur mufs man das Umkrystallisiren aus Alkohol vornehmen. Das Salz bildet lebhaft glänzende, leicht röthlich gefärbte Nadeln.

0,4509 Grm. des Salzes verloren, nachdem sie 48 Stunden über Schwefelsäure gestanden hatten, beim Trocknen auf 120° 0,0201 H_2O = 4,46 pC. Beim weiteren Erhitzen zersetzt sich das Salz. 0,2077 Grm. der wasserhaltigen Verbindung gaben 0,1262 $BaSO_4$ = 0,01733 S = 8,34 pC.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	43,08	—
H_{16}	16	4,10	—
N_2	28	7,18	—
S	32	8,20	8,34
O_8	128	32,83	—
aq.	18	4,61	4,46
	390	100,00.	

Die *salzsaure β Metaamidobenzoësäure* wird erhalten, indem man die Metaamidobenzoësäure unter geringer Erwär-

mung in Salzsäure auflöst und auf dem Wasserbade eindampft. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhält man farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 191° liegt.

2) *α Metaamidobenzoësäure.*

α Metaamidobenzoësaures Baryum. — Die aus der α Bromamidobenzoësäure mit Natriumamalgam erhaltene, aus ihrem Kupfersalz abgeschiedene Amidosäure mit kohlensaurem Natrium behandelt gab kleine, platte, atlasglänzende Nadeln, die sich leicht aus Wasser und Alkohol umkrystallisiren lassen.

α Metaamidobenzoësaures Silber, $C_6H_4.NH_2.COOAg$, wird als weifser flockiger Niederschlag erhalten, wenn man die eingeengte Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber fällt. Derselbe löst sich beim Kochen in Wasser und krystallisirt daraus in lebhaft glänzenden feinen Nadeln, die sich am Licht gelblich färben.

I. 0,2849 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1680 AgCl = 0,12643 Ag = 44,37 pC.

II. 0,5742 Grm. gaben 0,72395 CO_2 und 0,1362 H_2O.

III. 0,1912 Grm. gaben 0,2357 CO_2.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	34,44	—	34,39	33,6
H_6	6	2,45	—	2,63	2,8
N	14	5,8	—	—	—
O_2	32	13,1	—	—	—
Ag	108	44,21	44,37	—	—
	244	100,00.			

α Metaamidobenzoësaures Blei, $(C_6H_4.NH_2.COO)_2Pb$. — Beim Versetzen einer ziemlich gesättigten Lösung des Baryumsalzes mit essigsaurem Blei fällt ein schwerer, weifser, unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinender Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser löst und sich dann beim

langsamen Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln absetzt. Die Nadeln färben sich am Licht.

0,2110 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Trocknen bei 110° kein Wasser und gaben 0,0978 PbO = 0,09078 Pb = 43,02 pC.

	berechnet		gefunden
$[C_6H_4(NH_2)COO]_2$	272	56,78	—
Pb	207	43,22	43,02
	479	100,00.	

α Metaamidobenzoësaures Kupfer, $(C_6H_4 . NH_2 . COO)_2Cu$, wird erhalten durch Fällen einer starken, mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des Baryum- oder Natriumsalzes mit essigsaurem Kupfer, als ein blafsgrüner, seidenglänzender, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

0,2893 Grm. des beim Trocknen auf 100° kein Wasser verlierenden Salzes gaben 0,5288 CO_2 = 0,14422 = 49,85 pC., und 0,1002 H_2O = 0,01113 H = 3,84 pC.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	50,09	49,85
H_{12}	12	3,58	3,84
N_2	28	8,35	—
O_4	64	19,08	—
Cu	63,4	18,90	—
	335,4	100,00.	

Die aus diesem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff frei gemachte und umkrystallisirte Säure bildet lange glänzende farblose Nadeln, welche am Licht gelblich werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt unveränderlich bei 144°, auch für die durch Papier verflüchtigte Säure.

Da die Schmelzpunkte und das übrige Verhalten der α- und β-Metaamidobenzoësäure, die Zusammensetzung und die Eigenschaften ihrer Salze in jeder Beziehung so übereinstimmend sind, so mufs die Gleichheit dieser beiden Säuren

für bewiesen angenommen werden (Zeitschrift für Chemie 1867, S. 564). Vergleicht man ferner die Eigenschaften der hier beschriebenen Säuren mit denen der Anthranilsäure, so kommt man zur Meinung, dafs die Metaamidobenzoësäure nichts weiter als Anthranilsäure ist.

Anthranilsäure aus Indigo.

Da man Säuren aber am Besten vergleichen kann, wenn man sie neben einander unter denselben Bedingungen untersucht, so haben wir es für nöthig gehalten, die Anthranilsäure aus Indigo darzustellen und kurz zu untersuchen.

Unter Erneuerung des verdampfenden Wassers wurden ungefähr 400 Grm. gewöhnlichen käuflichen feingeriebenen Indigo's mit dem zehnfachen Gewicht einer starken Kalilauge 9 bis 10 Stunden heftig, unter Zusatz kleiner Mengen feingeriebenen Braunsteins gekocht. Da dann eine verdünnte und abfiltrirte Menge der Lösung beim Stehen über Nacht kein Indigblau absetzte, wurde die breiige schwarze Masse mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und filtrirt. Die überschüssige Schwefelsäure im Filtrat wurde durch Natronlauge abgestumpft und die gröfste Menge des schwefelsauren Natriums durch Krystallisation entfernt. Die dunkelbraun gefärbte Mutterlauge von anthranilsaurem und schwefelsaurem Natrium wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und das Salzgemisch wiederholt mit Alkohol ausgezogen, in welchem allein das anthranilsaure Natrium ziemlich löslich ist. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde dann die eingeengte Lösung des anthranilsauren Natriums mit Essigsäure versetzt und mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfer anthranilsaures Kupfer als blafsgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt. Das gut ausgewaschene Kupfersalz wurde dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet die Anthranilsäure dünne farblose, durch zwei Flächen zugeschärfte Nadeln. Schnell durch Papier verflüchtigt bildet sie lange farblose Nadeln und Blättchen, die bei 144-145° schmelzen. Eine Verbrennung der zwischen diesen Graden schmelzenden Säure ergab:

0,2840 Grm. der mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,6380 CO_2 = 0,1740 C = 61,27 pC., und 0,1337 H_2O = 0,01485 H = 5,23 pC.

	berechnet		gefunden
C_7	84	61,31	61,27
H_7	7	5,11	5,23
N	14	10,22	—
O_2	32	23,36	—
	137	100,00.	

Anthranilsaures Kupfer wird, wie oben angegeben, als mattgrüner, seideglänzender, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

Anthranilsaures Blei fällt als weifser dichter Niederschlag aus der Lösung des Baryumsalzes durch essigsaures Blei, oder wird durch Kochen der schwefelsauren Anthranilsäure mit kohlensaurem Blei erhalten. Das Bleisalz läfst sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet dann kleine glänzende verwachsene Nadeln.

Anthranilsaures Silber. — Aus einer heifsen starken Lösung des Baryumsalzes erhält man mit salpetersaurem Silber einen weifsen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag, aus dessen Lösung sich zarte weifse Nadeln absetzen, die getrocknet dem metallischen Silber gleichen.

Schwefelsaure Anthranilsäure, $SO_4H_2(C_7H_7NO_2)_2 + aq.$, wird erhalten durch Auflösung der Anthranilsäure in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen. Nach dem mehr-

fachen Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie kleine, lebhaft glänzende, meist vereinigte Nadeln.

0,2101 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1275 $BaSO_4$ = 0,01751 S = 8,33 pC.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	43,08	—
H_{16}	16	4,10	—
N_2	28	7,18	—
S	32	8,20	8,33
O_8	128	32,83	—
+ aq.	18	4,61	—
	390	100,00.	

Diese Untersuchung läfst die Gleichheit der Metaamidobenzoësäure mit der Anthranilsäure deutlich hervortreten.

In der nachfolgenden Uebersicht haben wir die hauptsächlichsten Eigenschaften der Metaamidobenzoësäure aus α- und β-Bromnitrobenzoësäure und der Anthranilsäure aus Indigo zusammengestellt :

	α-Metaamidobenzoësäure aus α-Bromnitrobenzoësäure.	β-Metaamidobenzoësäure aus β-Bromnitrobenzoësäure.	Anthranilsäure aus Indigo.
Freie Säure $C_6H_4(NH_2)CO.OH$.	Lange, dünne, farblose, am Licht gelblich werdende, zugeschärfte Nadeln.		„Halbzolllange, gelbliche, regelmäfsige, durch zwei Flächen zugeschärfte Blätter von grofsem Glanz.“ Liebig, diese Annalen XXXIX, 93.
Schmelzpunkt.	144°.	144°.	144 bis 145°. Der Schmelzpunkt einer der Göttinger Sammlung entnommenen Anthranilsäure lag ebenfalls bei 144 bis 145°. Fritzsche giebt ihn bei ungefähr 135° an. Diese Annalen XXXIX, 85.
Löslichkeit.	Bei geringer Erwärmung sind die Säuren in Wasser u. besonders in Alkohol leicht löslich. Die Lösungen zeigen oft blaue Fluorescenz u. schmecken süfs.		Ebenso.
Calciumsalz.		Farblose, klare Nadeln.	„Farblose, ausgezeichnet klare Rhomboëder.“ Liebig.
Baryumsalz $(C_7H_6NO_2)_2Ba$.	Kleine plattgedrückte, atlasglänzende Nadeln, die sich aus Wasser u. Alkohol leicht umkryst. lassen.		Ebenso.
Kupfersalz $(C_7H_6NO_2)_2Cu$.	Blafsgrüner, seideglänzender, in Wasser unlöslicher, unter dem Mikroscope krystallinischer Niederschlag.		Ebenso.
Bleisalz $(C_7H_6NO_2)_2Pb$.	Kleine, lebhaft glänzende, oft sternförmig verwachsene Nadeln, die sich am Licht gelblich färben.		Ebenso.
Silbersalz $C_7H_6NO_2.Ag$.	Feine, stark glänzende Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen und getrocknet wie metallisches Silber aussehen.		„Ein Niederschlag in blendend weifsen Blättchen, die sich in mehr siedendem Wasser vollkommen lösen und daraus unverändert nach dem Erkalten krystallisiren. Im trockenen Zustand besitzt das Salz einen Glanz wie metallisches Silber.“ Liebig.
Schwefelsaures Salz 1. $SO_4H_2(C_7H_7NO_2)_2 + 2aq$. 2. $SO_4H_2(C_7H_7NO_2)_2 + aq$.	Aus Wasser mit zwei, aus Alkohol mit einem Atom Wasser krystallisirend. Das zweite Salz bildet glänzende, platte Nadeln.	Aus Alkohol mit einem Atom Wasser krystallisirend. Glänzende, platte Nadeln.	Aus Alkohol mit einem Atom Wasser krystallisirend. Glänzende, platte Nadeln. Kubel giebt das schwefelsaure Salz als wasserfrei an. Es ist möglich, dafs die durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit schwefelsaurem Silber erhaltene Verbindung wasserfrei ist. Allerdings kann das leicht entweichende Krystallwasser auch übersehen worden sein.
Salzsaures Salz.		Verwachsene, farblose Nadeln.	In feinen, wasserfreien Nadeln krystallisirtes Salz. Kubel.

Aus dieser Zusammensetzung ergiebt sich :

1) Von den isomeren Bromnitrobenzoësäuren leitet sich nur Eine Amidosäure ab.

2) Diese Metaamidobenzoësäure ist vollständig gleich mit der Anthranilsäure aus Indigo.

Dafs die isomeren wohl unterschiedenen Bromnitrobenzoësäuren gleiche Amidosäuren geben, deutet darauf hin, dafs die Verschiedenheit der Nitrosäuren auf einer verschiedenen Lage der NO_2-Gruppe zum Br beruht.

Metaoxybenzoësäure (Salicylsäure) *aus Benzoësäure.*

Um die vollständige Gleichheit der Metaamidobenzoësäure mit der Anthranilsäure nachzuweisen, blieb mir noch übrig, die aus α- und β-Bromnitrobenzoësäure erhaltene Amidosäure in die Metaoxybenzoësäure d. h. Salicylsäure überzuführen. Da die Salicylsäure durch sehr leicht erkennbare Eigenthümlichkeiten von der Oxybenzoësäure (diese Annalen XCI, 189) und Paraoxybenzoësäure (diese Annalen LXXXVI, 148) unterschieden ist, so war die Darstellung dieser Oxysäure von besonderer Wichtigkeit.

Um die Gleichung

$$\underset{\text{Metaamidoben-}\atop\text{zoësäure.}}{C_7H_7NO_2} + NO_2H = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_7H_6O_3} + 2N + H_2O.$$

zu verwirklichen, verfährt man zweckmäfsig in folgender Art.

Es wird eine nahe bis zum Kochen erhitzte Lösung der Metaamidobenzoësäure tropfenweise mit einer eben bereiteten wässerigen Lösung von salpetriger Säure versetzt und mit dem weiteren Zusatz immer bis zum Aufhören der von dem vorhergehenden Tropfen hervorgerufenen Stickgasentwickelung gewartet. Auf diese Weise wurde eine Nitrirung der Salicylsäure möglichst vermieden. Nach dem Eindampfen der Lösung erstarrte die Säure zu einem Netzwerk langer, nur schwach gelblicher Nadeln.

Die so dargestellte Salicylsäure wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Eine Verbrennung bewies ihre Reinheit.

0,1788 Grm. der zwei Tage über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben 0,0694 H_2O = 0,00771 H = 4,31 pC., und 0,4011 CO_2 = 0,10939 C = 61,18. Daher

	berechnet		
C_7	84	60,87	61,18
H_6	6	4,35	4,31
O_3	48	34,78	—
	138	100,00.	

Um die Schmelzpunkte genau vergleichen zu können, stellten wir Salicylsäure aus reinem Gaultheriaöl dar. Mit dieser gereinigten Salicylsäure aus Gaultheriaöl und der aus Metaamidobenzoësäure dargestellten wurden die Schmelzpunktsbestimmungen gleichzeitig vorgenommen. Beide Säuren schmolzen zwischen 158 und 159°. Auch alle älteren Beobachtungen ergaben diesen Schmelzpunkt. Mit Eisenchlorid gab die Säure sogleich die schöne *tief blaurothe Färbung*.

Salicylsaures Kupfer wurde durch Zusatz von essigsaurem Kupfer zu der schwach essigsauren Lösung des Natriumsalzes in blaugrünen, vierseitigen, ziemlich leichtlöslichen Prismen erhalten.

Salicylsaures Silber erhält man durch Fällung einer Lösung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber. Der weifse Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich in silberweifsen feinen Nadeln ab, die sich leicht unter Schwärzung zersetzen.

Diese Salze sind also vollständig *gleich* mit denen der Salicylsäure aus Gaultheriaöl.

Wir wollen noch bemerken, dafs wir sowohl aus reiner α- wie β-Bromnitrobenzoësäure Salicylsäure, erkennbar an der Färbung mit Eisenchlorid, dargestellt haben. Zur Be-

reitung der gröfseren Menge von Salicylsäure wurde aber ein Gemisch von α- und β-Bromnitrobenzoësäure verwendet.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen liefsen sich allenfalls, wenn auch in mancher Beziehung etwas gezwungen, aus der von Kekulé gegebenen Formel für das Benzol erklären; wir halten es aber für verfrüht, derartige Betrachtungen zu entwickeln, ehe nicht fest steht, ob sich wirklich nur *drei* isomere Reihen von Abkömmlingen aus der Benzoësäure oder ähnlichen Verbindungen ableiten lassen. Es wird beabsichtigt, so bald wie möglich diese Frage bei den verschiedenen möglichen Toluïdinen zu entscheiden.

Göttingen, im Sommer 1868.

Ueber die Vertretbarkeit der Amidogruppe durch Wasserstoff;

von *Denselben.*

Beim Schütteln einer gröfseren Menge von β-bromamidobenzoësaurem Kupfer mit Natriumamalgam und Wasser hatten wir einmal eine starke Erhitzung des Gemisches nicht vermieden; es zeigte sich, durch diesen Umstand bedingt, sehr bald eine starke Ammoniakentwickelung. — Nachdem die Einwirkung des Natriumamalgams längere Zeit unterhalten worden war, liefs sich aus der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure eine grofse Menge Benzoësäure, vom Schmelzpunkt 120°, abscheiden, deren Reinheit folgende Verbrennung bezeugt.

0,2034 Grm. der mehrere Tage über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0,5120 CO_2 = 0,13964 C = 68,65 pC., und 0,0935 H_2O = 0,01039 H = 5,11 pC. Die Formel $C_7H_5O_2$ verlangt 68,85 pC. C und 4,92 pC. H.

Es war also die Amidosäure nach folgender Gleichung zerlegt worden:

$$C_6H_4 . NH_2 . CO . OH + H_2 = C_6H_5 . CO . OH + NH_3.$$

Dafs gerade in alkalischer Lösung der Wasserstoff die NH_2-Gruppe als NH_3 leicht herausnimmt, ist nicht auffällig, da die Amidosäure in saurer Lösung, vielleicht durch ihre Verbindung mit den Säuren, vor dem Zerfallen geschützt wird.

Zur weiteren Prüfung der Umsetzung wurden bromfreie Verbindungen, zunächst reines metaamidobenzoësaures Kupfer, in gleicher Art behandelt. Es konnte während der Einwirkung leicht Ammoniakentwickelung nachgewiesen werden und aus dem angesäuerten Natronsalz wurde durch Schütteln mit Aether Benzoësäure vom Schmelzpunkt 121° ausgezogen. Endlich wurde auch amidobenzoësaures Kupfer mit Natriumamalgam behandelt; es zeigte genau dasselbe Verhalten wie das metaamidobenzoësaure Salz.

Göttingen, im Juni 1868.

Ueber Trichlorphenol und Dichlorchinon;

von *August Faust.*

Die Bildung des Trichlorphenols, $C_6H_3Cl_3\Theta$, ist bekannt; sie erfolgt leicht bei anhaltendem Einleiten von trockenem Chlor in reines Phenol; man führt so lange Chlor ein, gegen das Ende unter Erwärmung, bis der Schmelzpunkt des gechlorten Phenols in die Nähe von 67° gestiegen ist. Hierauf

destillirt man. Durch öftere fractionirte Destillation erhält man die Säure rein.

Die reine Säure siedet bei 243,5 bis 244°,5 und schmilzt zwischen 67 und 68°. Bei noch so oft wiederholten Destillationen waren die zurückbleibenden Theile stets etwas gebräunt. Die Säure ist flüchtig mit Wasserdämpfen; ihre Lösung in schwachem Alkohol röthet blaues Lackmuspapier. Die übrigen Eigenschaften des Trichlorphenols sind durch die Arbeiten Erdmann's und Laurent's hinlänglich beschrieben, weshalb ich sie hier nicht wiederhole.

0,365 Grm. Trichlorphenol gaben beim Verbrennen 0,4872 CO_2 = 36,4 pC. C, und 0,0573 H_2O = 1,74 pC. H.

0,435 Grm. Trichlorphenol gaben beim Glühen mit Aetzkalk u. s. w. 0,948 AgCl = 0,2345 Cl = 53,91 pC. Cl.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	36,45	36,4
H_3	3	1,52	1,74
Cl_3	106,5	53,92	53,91
O	16	—	—
	197,5.		

Die folgenden Salze des Trichlorphenols mit Alkalien und alkalischen Erden riechen meistens nach der Säure und reagiren alkalisch; sie wurden gröfstentheils durch Kochen der betreffenden kohlensauren Basis mit überschüssiger Säure dargestellt.

Kaliumsalz, $C_6H_2Cl_3O.K + {}^1/_2H_2O$. — Blumenkohlartige Massen, unter dem Mikroscope haarförmige Nadeln mit garbenförmiger Gruppirung. Verliert, wie auch das Magnesiumsalz, zwischen 60 und 80° Säure, weshalb der Krystallwassergehalt aus mehreren gut stimmenden Analysen berechnet werden mufste. Leicht löslich in Wasser. Am Licht röthlich werdend.

1,322 Grm. gaben 0,4675 SO_4K_2 = 0,2102 K = 15,9 pC. K.

0,8365 Grm. gaben 0,2925 SO_4K_2 = 0,1315 K = 15,72 pC.

Die Formel: $C_6H_2Cl_3O.K + {}^1/_2H_2O$ = 244,6 erfordert 16,03 pC. K.

Magnesiumsalz, $(C_6H_2Cl_3O)_2Mg + 2H_2O$. — Krystallisirt träge. Unter dem Mikroscope stellen die Krystalle spitze, kreisförmig gruppirte Nadeln dar. Leicht löslich in Wasser.

0,4955 Grm. gaben 0,116 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0251 Mg = 5,06 pC.

0,4055 Grm. gaben 0,1 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0216 Mg = 5,33 pC.

Die Formel $(C_6H_2Cl_3O)_2Mg + 2H_2O$ = 453 erfordert 5,3 pC. Mg.

Bleisalze. — Beim Mischen alkalischer Lösung von Trichlorphenol und Bleizucker schied sich alsbald ein weifses, bei Vergröfserung krystallinisches Pulver ab, dessen Bleigehalt ziemlich zu der Formel $4([C_6H_2Cl_3O]_2Pb) + PbO$ pafst; diese Verbindung erfordert 39,48 pC. Pb.

0,3765 Grm. gaben 0,213 SO_4Pb = 0,1455 Pb = 38,64 pC.

0,8505 Grm. gaben 0,481 SO_4Pb = 0,3286 Pb = 38,64 pC.

Das normale Bleisalz $(C_6H_2Cl_3O)_2Pb$ krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in feinen Prismen aus.

0,278 Grm. gaben 0,1395 SO_4Pb = 0,0953 Pb = 34,28 pC.

Die Formel $(C_6H_2Cl_3O)_2Pb$ verlangt 34,5 pC. Pb.

Beide Salze enthalten kein Krystallwasser.

Baryumsalz, $(C_6H_2Cl_3O)_2Ba + 4H_2O$. — Schon von Laurent untersucht, doch war sein Wassergehalt unbekannt. Es verliert diesen bei 140°; bei 170° geht etwas Säure weg. Krystallisirt in radförmig gruppirten Blättchen und ist nicht ganz leicht löslich.

0,611 Grm. gaben 0,2375 SO_4Ba = 0,138 Ba = 22,84 pC.

0,3345 Grm. verloren bei 140° 0,039 H_2O = 11,66 pC.

Berechnet für $(C_6H_2Cl_3O)_2Ba + 4H_2O$ = 300		Gefunden	
Ba	22,76	Ba	22,84
$4H_2O$	11,96	H_2O	11,66.

Auch das Silber- und Ammonsalz wurden noch einmal analysirt und die Formeln von Erdmann und Laurent bestätigt.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl_3O.NH_4$. — Schöne grofse Nadeln, die am Lichte leicht eine graue bis violette Färbung annehmen.

Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert an der Luft Ammoniak; zersetzt sich beim Erhitzen.

0,2584 Grm. gaben beim Verbrennen 0,314 CO_2 = 33,14 pC. C, und 0,074 H_2O = 3,18 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	33,57	33,14
H_6	6	2,8	3,18
Cl_3	106,5	—	—
N	14	—	—
O	16	—	—
	214,5.		

Silbersalz, $C_6H_2Cl_3O.Ag$. — Der gelbe amorphe Niederschlag zersetzt sich beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salpetersäure in Chlorsilber und Dichlorchinon.

0,328 Grm. Silbersalz gaben 0,155 AgCl = 0,1166 Ag = 35,55 pC. Ag.

Obige Formel verlangt 35,47 pC. Ag.

Aethyläther, $C_6H_2Cl_3O.C_2H_5$. — Durch Kochen des Kalisalzes mit Jodäthyl erhalten. Schöne weifse Prismen mit Seideglanz. Schmilzt zwischen 43 und 44° und siedet bei 246°. Wässerige Kalilauge läfst ihn unverändert; alkoholische Kalilauge scheint erst nach längerem Kochen auf ihn einzuwirken.

0,5255 Grm. gaben beim Glühen mit Aetzkalk u. s. w. 1,012 AgCl = 0,2503 Cl = 47,63 pC. Cl.

Die Formel des Aethers verlangt 47,23 pC. Cl.

Rothe rauchende Salpetersäure wirkt kalt auf den Aether fast gar nicht ein. Ein Gemisch von rother Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt ihn in der Kälte in einen Körper, der in weifsen büschelförmigen Krystallen anschiefst, die zwischen 53 und 54° schmelzen. Diese Verbindung ist stickstoffhaltig und bildet wahrscheinlich den Mononitroäthyläther $C_6H(NO_2)Cl_3O.C_2H_5$.

Dinitroäthyläther, $C_6(NO_2)_2Cl_2O \cdot C_2H_5$. — Wird erhalten, wenn man das vorige Säuregemisch längere Zeit warm stehen läfst. Weifse derbe Prismen, die bei 100° schmelzen.

0,2684 Grm. gaben beim Verbrennen 0,2995 CO_2 = 30,48 pC. C. Die Wasserbestimmung ging verloren.

0,2158 Grm. gaben beim Glühen mit Aetzkalk u. s. w. 0,2985 AgCl = 0,0738 Cl = 34,21 pC.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	30,43	30,43
$(NO_2)_2$	92	—	—
Cl_2	106,5	33,79	34,21
O	16	—	—
H_5	5	1,58	—
	315,5.		

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Trichlorphenol ist schon früher untersucht und die entstehende gelbe Verbindung für Chloranil gehalten werden, obgleich die Zersetzung sichtlich glatt verläuft. Ich habe nun nachgewiesen, dafs hierbei Dichlorchinon nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_6H_3Cl_3O + NO_3H = C_6H_2Cl_2O_2 + HCl + NO_2H.$$

Hiernach ist es wahrscheinlich, dafs bei der Oxydation des Benzols mit chloriger Säure Phenol entsteht und diefs gleichzeitig gechlort und oxydirt wird, da Carius (diese Annalen CXLIII, 315) auf diesem Wege ebenfalls Dichlorchinon erhalten hat. Ferner ist es beachtenswerth, dafs sich das Trichlorphenol beim Nitriren so anders verhält, wie das Mono- und Dichlorphenol und der Trichlorphenoläther. In diesem Aether scheint der leicht mit Chlor als Salzsäure abscheidbare Wasserstoff durch fester gehaltenes Aethyl vertreten zu sein.

Das *Dichlorchinon*, $C_6H_2Cl_2O_2$, bildet sich leicht, wenn man Trichlorphenol allmälig in gut abgekühlte rothe Salpetersäure einträgt, die dunkle Lösung mit Wasser ausfällt und die erhaltenen gelben Klümpchen wiederholt aus heifsem

Alkohol krystallisirt. Oxalsäure tritt hierbei stets, Blausäure mitunter auf. — Das Dichlorchinon krystallisirt in ausgezeichneten, strohgelben, glänzenden, zollangen Prismen, die an einer Seite bündelweise zusammengefügt sind. Es löst sich etwas in kaltem, reichlich in heifsem Alkohol, ferner etwas in kochendem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Färbt die Haut röthlich-braun. Riecht eigenthümlich aromatisch. Schmilzt bei 120°, sublimirt aber bei weit niedrigerer Temperatur. — Beim Uebergiefsen mit Ammoniak bleiben die Dichlorchinonkrystalle Anfangs farblos, dann umgeben sie sich mit einer grünen Zone, endlich bilden sie eine röthliche Lösung, die allmälig in eine dunkelbraune übergeht. Gegen die übrigen Alkalien verhält es sich ähnlich; sie lösen es nur rascher mit schön brauner Farbe auf.

0,3071 Grm. Dichlorchinon gaben beim Verbrennen 0,4575 CO_2 = 40,63 pC. C, und 0,041 H_2O = 1,48 pC. H.

0,2422 Grm. gaben 0,357 CO_2 = 40,2 pC. C, und 0,0316 H_2O = 1,45 pC. H.

0,3135 Grm. gaben 0,465 CO_2 = 40,45 pC. C, und 0,0426 H_2O = 1,51 pC. H.

0,4195 Grm. gaben beim Glühen mit Aetzkalk u. s. w. 0,6805 AgCl = 0,1683 Cl = 40,12 pC.

0,2 Grm. gaben 0,324 AgCl = 0,0799 Cl = 39,95 pC. Cl.

0,4325 Grm. gaben 0,697 AgCl = 0,1721 Cl = 39,77 pC. Cl.

	Berechnet		Gefunden		
C_6	72	40,68	40,63	40,2	40,45
H_2	2	1,13	1,48	1,45	1,51
Cl_2	71	40,12	40,12	39,95	39,77
O_2	32	—	—	—	—
	177.				

Zur weiteren Bestätigung, dafs ich es mit Dichlorchinon zu thun hatte, habe ich es in das *Dichlorhydrochinon*, $C_6H_4Cl_2O_2$, übergeführt; dies wird bekanntlich leicht erhalten, wenn man Dichlorchinon unter Wasser vertheilt und schweflige

Säure bis zur vollständigen Lösung, gegen das Ende unter Erwärmen, einleitet. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das Dichlorhydrochinon in farblosen kurzen dicken Prismen, die feucht an der Luft leicht eine gelbliche Färbung annehmen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol bilden sie schwach gelbliche Blättchen mit ausgezeichnetem Perlmutterglanz. Es schmilzt zwischen 157 und 158°.

0,2525 Grm. gaben beim Verbrennen 0,372 CO_2 = 40,18 pC. C, und 0,056 H_2O = 2,46 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	40,22	40,18
H_4	4	2,23	2,46
Cl_2	71	—	—
O_2	32	—	—
	179.		

In dem kurzen Auszug dieser Arbeit in der Zeitschrift für Chemie 1867, 727 gab ich an, dafs Dichlorchinon in alkoholischer Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid feine weifse Nadeln abschiede. Bei Wiederholung dieses Versuches hat es mir nicht gelingen wollen, diese Nadeln wieder zu erhalten.

Göttingen, im Sommer 1868.

Ueber das Isopropylcarbylamin und das Isopropylamin;

von *A. Gautier* *).

Parallel mit den von mir bereits beschriebenen Carbylaminen müssen mehrere Klassen isomerer Carbylamine existiren,

*) Compt. rend. LXVII, 723.

in welchen das mit dem Stickstoff direct vereinigte Alkoholradical den verschiedenen Isomerieen unterliegt, deren es fähig ist. So mufs das Propylamin $N\{^{C}_{C_3H_7}$ zwei isomere Substanzen umfassen, je nachdem das Radical C_3H_7 die Constitution (CH_2-CH_2-CH_3) des gewöhnlichen Propyls oder die Constitution (CH_3-CH-CH_3) des Isopropyls besitzt. Es wird ebenso zwei Butylcarbylamine geben, und sehr wahrscheinlich drei Amylcarbylamine. Um diese schon früher *) von mir ausgesprochene theoretische Auffassung zu prüfen, lag es mir daran, das erste Glied dieser Klasse von Isomeren zweiter Ordnung wirklich darzustellen, welche ich als *Isocarbylamine* bezeichnen werde. Ich will in dem vorliegenden Aufsatz das Isopropylcarbylamin beschreiben.

Um es zu erhalten, wurden zwei Molecule trockenes Silbercyanür und Ein Molecul vollkommen reines Isopropyljodür in einen Kolben gebracht, und der letztere, versehen mit einer vertical stehenden Kühlröhre, wurde in einem Bade von salzhaltigem Wasser auf 108° erhitzt. Zuerst zeigt sich keine Einwirkung, aber nach Verlauf einer gewissen Zeit wird die ganze Masse zähe und es werden Gase frei, wenn auch in geringer Menge. Diese Gase wurden bei der Analyse als ein Gemische gleicher Theile Cyanwasserstoff und Propylen befunden. Wenn die Masse grünlichgelb und halbflüssig geworden ist, so läfst man sie erkalten; überläfst man sie dann einige Tage lang sich selbst, so gesteht sie zu einem krystallinischen Gemenge aus dem Doppelcyanür von Silber und Isopropyl und aus Silberjodür. — Zu dieser Verbindung setzt man Kaliumcyanür in sehr concentrirter wässeriger Lösung; das Ganze erhitzt sich in Folge der Bildung des Doppelcyanürs von Kalium und Silber, und eine wenig

*) Vgl. diese Annalen CXLVI, 130.

gefärbte ölige Schichte schwimmt oben auf. Man destillirt und erhält eine leicht bewegliche Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers, welche unangenehm riecht und bei 85 bis 89° siedet; sie ist, wie sich bald ergeben wird, das Isopropylcarbylamin. Es bildet sich zu gleicher Zeit eine kleine Menge einer Base, welche man in dem überdestillirten Wasser findet und von welcher weiter unten die Rede sein wird. Man erhält nahezu die theoretisch sich berechnende Menge des Isopropylcarbylamins.

Die auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit siedet nach dem Waschen, Entwässern und Rectificiren bei 86 bis 89°, zum gröfseren Theile bei 87°. Sie ergab bei der Analyse Zahlen, welche den nach der Formel $N\begin{cases}C\\C_3H_7\end{cases}$ sich berechnenden entsprechen:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	69,17	—	69,45
Wasserstoff	10,48	—	10,15
Stickstoff	20,56	20,42	20,28
	100,21.		

Das Isopropylcarbylamin ist eine Flüssigkeit, deren Geruch dem der bereits bekannten Carbylamine ganz analog ist; zuerst ätherartig und angenehm, an den des reinen Acetonitrils erinnernd, dann eine unerträgliche Bitterkeit im Schlunde bewirkend. Es siedet bei 87°, ist löslich in Alkohol und in Aether, fast unlöslich in Wasser. — Es besitzt die allgemeine Eigenschaft der Carbylamine, sich mit Säuren sofort unter lebhafter Wärmentwickelung zu vereinigen; die auf diese Art entstehenden Salze zersetzen sich bei der Anwesenheit von Wasser fast augenblicklich.

Wird das Isopropylcarbylamin mit Chlorwasserstoffsäure in wässeriger Lösung behandelt, so wird es nicht so leicht zersetzt, wie die Carbylamine mit 1 und 2 At. Kohlenstoff,

Bringt man eine Schichte desselben auf Wasser, das mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert ist, so bewirkt man nicht die fast augenblickliche Hydratation desselben und die Umwandlung zu Isopropylamin und Ameisensäure. Die beiden Schichten mischen sich noch ziemlich schwierig in der Kälte; aber läfst man sie in Berührung mit einander stehen, so kann man sie nach zwölf Stunden durch Schütteln mit einander mischen. Man kann sich jedoch durch Destillation (direct oder im leeren Raume vorgenommene) der oberen Schichte davon überzeugen, dafs ein Theil des Isopropylcarbylamins sich zu einer öligen Flüssigkeit umgewandelt hat, welche gegen 220° siedet und welche nur das gemäfs der Gleichung:

$$N\begin{cases}C\\C_3H_7\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}H\\CHO\\C_3H_7\end{cases}$$

gebildete Isopropylformiamid sein kann. — Dieselbe Erscheinung tritt in der That ein, wie bereits anderswo veröffentlicht wurde, wenn man das chlorwasserstoffsaure Aethylcarbylamin mit wässerigem Kali behandelt. Es ist festgestellt worden, dafs das intermediäre Hydratationsproduct, welches sich abscheidet, Aethylformiamid ist.

Um die Einwirkung der Säure und des Wassers auf das Isopropylcarbylamin sich vollenden zu lassen, mufs man das Gemische dieser Körper einige Stunden lang auf 120 bis 140° erhitzen. Dann destillirt man, und man kann sich überzeugen, dafs die übergegangene Flüssigkeit sehr reich an Ameisensäure ist. — Der erst bei 100°, dann im leeren Raume eingedampfte Rückstand mufs das chlorwasserstoffsaure Isopropylamin enthalten. Es bleibt in der That ein sehr zerfliefsliches, in absolutem Alkohol lösliches und keine Spur Salmiak enthaltendes Salz zurück.

Um die in diesem Salz enthaltene Base frei zu machen, wurde dasselbe mit einer gewissen Menge concentrirter Kali-

lösung versetzt und destillirt. Die stark alkalischen Dämpfe wurden durch ein, Stücke von geschmolzenem Aetzkali enthaltendes Rohr geleitet und dann in einer gut abgekühlten Vorlage aufgesammelt, welche behufs der vollständigen Entwässerung der verdichteten Flüssigkeit etwas Aetzbaryt enthielt. Als ein Theil des so erhaltenen Destillates in Wasser gegossen, diese Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und dann mit Platinchlorid versetzt wurde, krystallisirte nach dem Eindampfen ein Platindoppelsalz in schönen Nadeln, welche bei der Analyse Zahlen ergaben, die den von der Formel des Isopropylamin-Chloroplatinats

$$\left(N\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\H_2\end{matrix}, HCl\right)_2PtCl_4\right.$$

geforderten entsprechen:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	13,25	13,62
Wasserstoff	3,94	3,78
Stickstoff	5,66	5,29
Platin	36,92	37,01

Die darin enthaltene Base, $N\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\H_2\end{matrix}\right.$, bildet sich gemäfs der Gleichung:

$$N\left\{\begin{matrix}C\\(CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3)\end{matrix}\right. + 2HO = CH_2O_2 + N\left\{\begin{matrix}H_2\\(CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3)\end{matrix}\right.$$

Isopropyl-carbylamin — Ameisensäure — Isopropylamin

Es ist bemerkenswerth, dafs sich keine Spur Propionsäure oder Essigsäure oder Ammoniak bildet, welche Körper übrigens eine isomere Veränderung des Moleculs anzeigen würden.

Das Isopropylamin ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit von lebhaft ammoniakalischem und süfslichem Geruch, welcher nicht unangenehm ist; seine Dämpfe sind äufserst löslich in Wasser. Es siedet bei 31,5 bis 32,5°, der gröfsere Theil bei etwa 32°.

Das chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base ist sehr zerfliefslich, kann aber durch Krystallisation im leeren Raum in würfelförmigen Krystallen erhalten werden; dieselben schmelzen bei 139,5°. Erhitzt man es im leeren Raum auf 150°, so zersetzt es sich schon theilweise; bei längerem Erhitzen auf 100° wandelt es sich theilweise zu einer rosenfarbenen, nicht krystallisirbaren Flüssigkeit um. Das Platindoppelsalz bildet schöne Blättchen, abgeplattete Nadeln oder hübsche Schuppen von goldgelber Farbe; es ist ziemlich löslich in Wasser und selbst in Alkohol, welcher mit seinem Volum Aether versetzt ist, etwas löslich.

Man kennt das wahre Propylamin, welches, wie diefs Chapman und Thorp festgestellt haben, bei der Oxydation Propionsäure und nicht Essigsäure und Kohlensäure giebt. Es ist von Mendius durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Propionitril erhalten worden, und kann mit dem von mir erhaltenen Isopropylamin nicht verwechselt werden. Das Propylamin siedet bei 50°, das Isopropylamin bei 32°; das chlorwasserstoffsaure Salz der ersteren Base krystallisirt in Tafeln und schmilzt etwas oberhalb 100°, während das der zweiten Base eine andere Form besitzt und bei 139,5° schmilzt. Man kann somit an der Isomerie der beiden Basen nicht zweifeln; das Isopropylamin ist auch mit der anderen mit ihm isomeren Base, dem Trimethylamin, welches übrigens bei 9° siedet, nicht zu verwechseln.

Es ist also jetzt bewiesen, dafs neben den eigentlichen *Carbylaminen* noch eine Reihe von *Isocarbylaminen* existirt, von welcher das eben beschriebene Isopropylcarbylamin das erste bekannte Glied und das Anfangsglied der Reihe ist. Um meine Ansicht durch ein Beispiel zu verdeutlichen: Die Formel NC_4H_7 repräsentirt zwei isomere Körper, das *Butyronitril* und das *Propylcarbylamin*. Das erstere gehört der

Klasse der eigentlichen Nitrile an, welche man sonst als Cyanwasserstoffsäure-Aether benannte und die durch die allgemeine Thatsache vollkommen characterisirt sind, dafs, für alle dahin gehörigen Körper, die Hydratation Ammoniak und eine fette Säure sich bilden lassen wird; in diesem speciellen Fall Buttersäure. Der andere jener beiden isomeren Körper, das *Propylcarbylamin*, gehört der Klasse der *Carbylamine* an, welche dadurch ganz und gar characterisirt ist, dafs die vollständige Hydratation jedes ihrer Glieder Ameisensäure und ein Amin, im vorliegenden speciellen Falle Propylamin giebt. Innerhalb dieser zweiten Klasse von Isomeren existiren Körper, welche alle Charactere dieser Klasse besitzen und unter einander *Isomerie zweiter Ordnung* zeigen; diese Isomerie beruht nicht auf einer Modification der typischen Gruppirung, sondern auf der Modification eines der Radicale des Moleculs, welche in diese Gruppirung eingehen. Die isomere Verschiedenheit des Radicals Propyl läfst das Propylcarbylamin und das Isopropylcarbylamin existiren, das erste Glied einer Reihe neuer Isomere.

Ich setze in Wurtz' Laboratorium meine Versuche fort.

Ueber das specifische Gewicht und den Siedepunkt des Chromoxychlorids;

von *T. E. Thorpe.*

Im Laufe einer Untersuchung, deren Resultate ich bald veröffentlichen werde, hatte ich eine gröfsere Menge Chromoxychlorid, $CrO_2\{^{Cl}_{Cl}$, dargestellt und dabei Gelegenheit, den Siedepunkt sowie das spec. Gewicht dieses Körpers wieder-

holt zu bestimmen. Die einzigen mir bekannten Arbeiten hierüber sind von Walter *), mit dessen Angaben die folgenden Resultate nur zum Theil übereinstimmen.

Das zu diesen Versuchen dienende Chromoxychlorid wurde durch Destillation eines innig geschmolzenen Gemenges von 10 Theilen Chlornatrium und 12 Th. saurem chromsaurem Kali mit 30 Th. concentrirter Schwefelsäure erhalten. Um aus dem Destillate das freie Chlor vollständig auszutreiben, wurde es in einem Strome trockenen Kohlensäuregases mehrere Male rectificirt und bei der fünften Destillation in dem zur Siedepunktsbestimmung angewendeten Gefäfse aufgefangen. Letzteres, ein Kochfläschchen mit langem engem Halse, an dessen oberem Ende seitlich ein Rohr zum Ableiten der Dämpfe eingeschmolzen war, gestattete, das Thermometer so anzubringen, dafs die ganze Quecksilbersäule von den Dämpfen umgeben war. Es wurden circa 60 Grm. Substanz genommen; bei einem Barometerstande von 733^{mm} begann das Sieden bei 114^{0} C.; das Quecksilber stieg dann rasch auf 116^{0} C. und blieb bei $116^{0},8$ C., während $^{5}/_{6}$ des Ganzen überdestillirten, vollständig constant. Walter beobachtete bei 760^{mm} 118^{0} C. Diese beiden Bestimmungen können, wenn auf die Verschiedenheit des Druckes Rücksicht genommen wird, als vollkommen übereinstimmend betrachtet werden. Das Chromoxychlorid scheint sich jedoch beim Destilliren ein wenig zu zersetzen.

Ein Theil des bei der angegebenen Temperatur siedenden Destillats wurde nun, zur Bestimmung des spec. Gewichts desselben, in ein kleines gewogenes Glas gebracht, das mit einem engen Halse und gut eingeschliffenem Stöpsel versehen war; letzteres, um die Zersetzung der Flüssigkeit durch die atmosphärische Feuchtigkeit zu verhindern.

*) Ann. chim. phys. LXVI, 387; Pogg. Ann. XLV, 184.

Die verschiedenen Wägungen gaben folgende Resultate:

Gewicht des Glases	3,5312 Grm.
Glas + Wasser, Temperatur 25° C. . . .	7,6649 Grm.
Gewicht des Glases nach dem Trocknen, vor dem Fällen mit Chromoxychlorid . . .	3,5311 Grm.
Glas und Chromoxychlorid, Temperatur 25° C. .	11,4692 Grm.

Aus diesen Zahlen berechnet sich das spec. Gewicht des Chromoxychlorids zu 1,920 bei 25° C. Walter beobachtete bei 21° C. 1,71.

Eine durch Zufall bemerkte Thatsache, die jedoch auch für die erste Zahl spricht, nämlich dafs dieser Körper, in concentrirte Schwefelsäure getröpfelt, sofort darin untersinkt, war Veranlassung, die Bestimmung seines spec. Gewichtes zu wiederholen.

Aschenbestandtheile eines kranken Orangenbaumes (Citrus Aurantium);

von *Demselben.*

Die Orangen-Plantagen an der Südost-Küste Spaniens sowie auf den Balearen sind kürzlich von einer schweren Epidemie heimgesucht worden, deren reifsende Fortschritte der dortigen Bevölkerung keine geringe Angst bereitet haben, da Cultur und Ausfuhr der Orangen einen grofsen Theil ihrer Industrie ausmachen. Diese Krankheit soll sich zuerst in Valencia gezeigt und sich von dort im Sommer des Jahres 1867 über die Inseln verbreitet haben. Die Erkrankung der Bäume zeigt sich zuerst an den Blättern, die gelb werden und bald abfallen; darauf hauchen die Wurzeln einen höchst unangenehmen Geruch aus und wenige Tage nach dem Beginn der Symptome stirbt der Baum ab.

Man kennt jedoch die wahre Natur dieser in jenen Ländern bisher nicht vorgekommenen merkwürdigen Krankheit nur sehr unvollkommen; der Ursprung derselben ist gänzlich in Dunkel gehüllt und alle Heilungsversuche haben sich bis jetzt als eitel erwiesen. In dem Jahre 1868 hat nun ihre Heftigkeit glücklicherweise beträchtlich abgenommen; sie scheint nach und nach zu verschwinden, obgleich sie einmal die ganzen Pflanzungen der Inseln zerstören zu wollen schien.

Ich verdanke diese Einzelnheiten der Güte des Herrn Prof. Bunsen, der die Balearen in den Sommerferien des Jahres 1867 besuchte und, da es interessant erschien, die unorganischen Bestandtheile der erkrankten Bäume mit denjenigen von ganz gesunden zu vergleichen, das zu den Analysen nöthige Material mitbrachte. Es wurden daher die Aschen der Wurzel, des Stammes, der Zweige und der Früchte im Laboratorium zu Heidelberg unter Herrn Prof. Bunsen's Leitung untersucht; die Resultate dieser Analysen bilden den Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung.

Zuerst sei kurz die Methode, nach welcher gearbeitet wurde, beschrieben. Sämmtliche Aschen wurden durch Verbrennen der Substanz in einer Muffel bei der möglichst niedrigsten Temperatur dargestellt. Vier bis fünf Gramme einer so erhaltenen Asche wurden dann mit Wasser übergossen, mit Kohlensäure bis zur vollständigen Sättigung behandelt und im Wasserbade wieder zur Trockne gebracht. Nun erst wurde der in Wasser lösliche Theil durch eine eben genügende Menge Wasser ausgezogen, und der unlösliche Theil auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Das Filtrat mit den Waschwassern wurde bis auf ein sehr geringes Volumen verdampft, einige Zeit der Ruhe überlassen, damit der schwefelsaure Kalk sich möglichst vollständig ausscheiden konnte, der, wenn seine

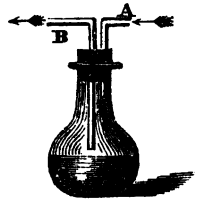
Quantität gering war, gleich gewogen, im anderen Falle mit dem unlöslichen Theil vereinigt wurde.

1. *Analyse des in Wasser unlöslichen Theiles.* Er enthielt Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure. Die Bestimmung der letzteren geschah wie gewöhnlich, durch Ermittelung des Gewichtsverlustes, den eine gewogene Quantität beim Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erlitt; die Schwefelsäure wurde dann aus dieser salzsauren Lösung durch Fällen als schwefelsaurer Baryt abgeschieden und gewogen. Die Phosphorsäure, die Basen sowie die Kieselsäure wurden in ungefähr 1 Grm. des unlöslichen Theiles zusammen bestimmt, indem zuerst durch Behandeln mit Salpetersäure und Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure unlöslich gemacht und durch Filtriren entfernt wurde. Das Filtrat wurde wieder zur Trockne verdampft, die trockene Masse in verdünnter Salpetersäure vollständig gelöst, mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis der salpetersaure Kalk sich auszuscheiden begann, und nun der schon ausgeschiedene geringe Niederschlag durch einige Tropfen verdünnter Salpetersäure wieder in Lösung gebracht. Wurde diese so vorgerichtete Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, darauf Zinnfolie, etwa sechsmal mehr als Phosphorsäure zugegen sein konnte, in kurzen Pausen eingetragen, so oxydirte sich diese sehr rasch zu Zinnoxyd, während die überstehende Flüssigkeit vollständig klar blieb. Versäumt man das vorherige Erwärmen der sauren Lösung, so wird das Metall nicht angegriffen, da es den passiven Zustand annimmt; ebenso mufs stets ein reichlicher Ueberschufs von Salpetersäure zugegen sein, da im anderen Falle leicht Zinnoxydul gebildet wird, welches die Flüssigkeit trübt und klare Filtration fast unmöglich macht. Nachdem alles Zinn oxydirt war, wurde, um den Ueberschufs der Salpetersäure zu entfernen, bis nahe zur Trockne ver-

dampft, dann Wasser hinzugefügt und die Lösung der Basen von dem, alle Phosphorsäure enthaltenden Niederschlage abfiltrirt. Dieser Niederschlag wurde so weit es möglich vom Filter abgenommen, mit der geringsten hinreichenden Menge starker Kalilauge in gelinder Wärme behandelt, worauf er sich auf Zusatz von Wasser zu einer vollständig klaren Flüssigkeit löste, vorausgesetzt, dafs nicht zu viel Alkali angewendet wurde. Der kleine Rest des Niederschlags, der nicht vom Filter entfernt werden konnte, wurde auf gleiche Weise gelöst und mit der Hauptlösung vereinigt. Diese alkalische Lösung wurde nun mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit Essigsäure sehr schwach angesäuert, darauf das gefällte Schwefelzinn vermittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe von der Lösung der Phosphorsäure getrennt, letztere auf ein geringes Volumen eingedampft, von der sich beim Eindampfen stets noch abscheidenden geringen Menge Schwefelzinn durch abermaliges Filtriren befreit, dann daraus die Phosphorsäure in der gewöhnlichen Weise gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Die Abweichung von der gewöhnlich befolgten indirecten Bestimmungsmethode wird nur durch den Gebrauch der von Bunsen erfundenen Filtrirpumpe ermöglicht; sie hat aufser der grofsen Zeitersparnifs noch den Vortheil, die ganze Phosphorsäuremenge direct bestimmen zu können, was jedenfalls von Wichtigkeit ist, wenn ihr Betrag nur relativ gering ist. Das Filtrat vom Zinnoxyd enthielt die Basen, nämlich Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, aber auch noch fremde, als Unreinigkeiten aus der Zinnfolie stammende Metalle, Blei und Kupfer; diese wurden durch Schwefelwasserstoff entfernt, bevor wie gewöhnlich das Eisenoxyd durch Ammoniak, der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und die Magnesia durch phosphorsaures Natron gefällt wurde.

II. *Analyse des in Wasser löslichen Theiles.* — Die Lösung, welche diesen Theil enthielt, wurde durch ein mög-

lichst kleines Filter von dem wie oben erwähnt ausgeschiedenen schwefelsauren Kalk in ein kleines gewogenes Tropfglas abfiltrirt, worauf dieselbe zur Bestimmung der darin enthaltenen Schwefelsäure, Alkalien, Kohlensäure, löslichen Phosphorsäure und des Chlors in sechs ziemlich gleiche Theile getheilt wurde. (Der sechste Theil diente zur Reserve, falls eine Bestimmung verunglücken sollte.) Die Kohlensäure wurde volumetrisch mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure und Lackmuslösung bestimmt; die Schwefelsäure sowie das Chlor wie gewöhnlich als schwefelsaurer Baryt und Chlorsilber; die Phosphorsäure, nach starkem Eindampfen, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Zur Bestimmung der Alkalien wurde die Lösung mit einem Ueberschufs von Barytwasser gekocht, aus dem Filtrate der Baryt durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak entfernt, die Lösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft, gelinde erhitzt, in einigen Tropfen Wasser aufgelöst und wieder mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzt, womit die Lösung eine geraume Zeit stand. Es wurde dann wieder filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft, erhitzt, durch vorsichtiges Hinzufügen von Chlorwasserstoffsäure die Alkalien in Chloride verwandelt und in dieser Form gewogen. Das Chlorkalium wurde dann in gewöhnlicher Weise durch Platinchlorid getrennt. In den Fällen, wo die Menge des in Wasser löslichen Theiles der Asche bedeutend war, blieben jedoch bei den Chloralkalien, selbst nach wiederholter Behandlung mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, mehr als Spuren von Magnesia. Der Betrag derselben wurde leicht auf folgende Weise bestimmt. Das alkoholische Filtrat vom Kaliumplatinchlorid wurde zur Trockne verdampft, in Wasser wieder gelöst und in ein mit einem zweimal durchbohrten Korke versehenes Glaskölbchen gebracht; die Durchbohrungen dienten dazu, zwei Glasröhren



in der Weise, wie beistehende Figur zeigt, luftdicht zu befestigen. Durch das Rohr A, welches kurz unter dem Korke endigte, wurde dann ein rascher Strom Wasserstoffgas geleitet, welcher bald die im Kolben befindliche atmosphärische Luft durch das Rohr B, das eben über dem Niveau der Flüssigkeit endigte, austrieb. War der Raum des Kolbens über der Flüssigkeit mit Wasserstoffgas vollständig erfüllt, so wurden während des Durchleitens die Enden der Röhren A und B durch Caoutchoucröhrchen und Klemmschrauben oder Glasstäbchen verschlossen und nun der Inhalt des Kolbens den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt; das Platin wird auf diese Weise rasch metallisch abgeschieden und die Lösung zuletzt völlig farblos. Erleichtert wird dieser Reductionsprocefs noch dadurch, dafs man die Lösung vor dem Ueberleiten des Gases auf dem Wasserbade erwärmt; im Falle der Kolben nur wenig Wasserstoff fassen sollte, ist zur vollständigen Abscheidung des Platins eine wiederholte Fällung mit diesem Gase nöthig. Das übrigbleibende Wasserstoffgas mufs durch einen Strom Kohlensäure verdrängt werden, weil sonst leicht eine Explosion entsteht, indem das eben abgeschiedene Platin katalytisch auf ein Gemenge von Luft und Wasserstoff wirkt. In dem concentrirten Filtrate wurde nun die Magnesia wie gewöhnlich durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt und ihr Gewicht von dem der gemischten Chlormetalle abgezogen. Diese Methode ist werth, bei allen genauen Trennungen der Magnesia von den Alkalien angewendet zu werden, um so mehr, da sie in rascher und leichter Weise die Wiedergewinnung des bei Kalibestimmungen verwendeten Ueberschusses von Platin in sich schliefst.

Folgende Resultate wurden erhalten :

A. *Analyse der Asche der Wurzeln.*

413,4 Grm. Wurzeln, so gut es ging von anhängendem Sande u. s. w. befreit, hinterliefsen beim Verbrennen 5,686 Grm. Asche. Zur Analyse wurden 4,9315 Grm. genommen. Nach der Behandlung mit Kohlensäure wog der unlösliche Theil 5,0816 Grm., die Lösung des in Wasser löslichen Theiles 66,2125 Grm.

I. *Zusammensetzung des unlöslichen Theiles :*

		Grm.		Betrag im ganzen unlöslichen Theile : Grm.
1,1434 Grm. lief.	Kieselsäure	0,0710	Kieselsäure	0,31554
„ „ „	pyrophosphors. Magnesia	0,1735	Magnesia	0,27787
„ „ „	Eisenoxyd	0,0100	Eisenoxyd	0,04444
„ „ „	Kalk	0,5021	Kalk	2,23145
„ „ „	pyrophosphors. Magnesia	0,0199 (1)	Phosphorsäure	0,05658
1,2273 „ „	„ „	0,0214 (2)	„	0,05668
0,5868 „	verloren mit verdünnter Säure	0,2289	Kohlensäure	1,98230
Ganzes Gewicht des schwefelsauren Kalkes				0,0050

II. *Zusammensetzung des löslichen Theiles :*

		Grm.		Grm.
10,1446 Grm.	Lösung gaben schwefels. Baryt	0,0751	Schwefelsäure	0,16827
9,6667 „ „ „	Chlorsilber	0,0191	Chlor	0,03236
10,3218 „ „ „	gemischte Chlormetalle	0,1290	Kali	0,24331
	Platinsalz	0,1968	Natron	0,23455
9,2180 „ „	erforderten 11 CC. SO_4H_2-Lös. (11 × 0,0022)		Kohlensäure	0,17382

Berechnet man diese Resultate auf Procente nach Abzug der Kohlensäure, so ist folgendes die Zusammensetzung der Asche der Wurzeln :

Kali	6,74
Natron	6,59
Kalk	61,82
Magnesia	7,70
Eisenoxyd	1,23
Chlor	0,90
Phosphorsäure	1,57
Schwefelsaurer Kalk	0,14
Kieselsäure	8,74
Schwefelsäure	4,66
	100,00.

B. *Analyse der Asche des Stammes.*

Ausgeführt von Herrn Gütschow. 122,5 Grm. des Holzes hinterliefsen 4,00 Grm. Asche. Zur Analyse wurden 2,9551 Grm. verwendet. Nach der Behandlung mit Kohlensäure wog der in Wasser unlösliche Theil 2,6687 Grm. Die Lösung des löslichen Theiles wog 40,5786 Grm.

I. *Zusammensetzung des unlöslichen Theiles :*

		Grm.		Betrag im ganzen unlöslichen Theile: Grm.
0,8945 Grm.	gab. pyrophosphors. Magnesia	0,0955	Magnesia	0,10269
„ „	„ „	0,0175	Phosphorsäure	0,03340
„ „	gaben Kalk	0,4465	Kalk	1,33210
0,4719 Grm.	verloren mit verdünnter HCl	0,1923	Kohlensäure	1,08750

II. *Zusammensetzung des löslichen Theiles :*

		Grm.		Betrag in der ganzen Lösung : Grm.
8,4638 Grm.	Lösung gab. Chlorsilber	0,0552	Chlor	0,06542
8,1861 „	„ „ schwefels. Baryt	0,0420	Schwefelsäure	0,07147
7,7051 „	„ „ pyrophosphors. Magnesia	0,0050	Phosphorsäure	0,01684
8,1500 „	„ „ gemischte Chlormetalle	0,0882		
	„ „ Platindoppelsalz	0,2104	Kali	0,20225
	„ „ pyrophosphors. Magnesia	0,0080	Natron	0,06081
8,0736 „	erforderten 10,7 CC. SO_4H_2-Lösung (10,7 × 0,0011)		Kohlensäure	0,05916

Nach Abzug der Kohlensäure zeigen folgende Zahlen die procentische Zusammensetzung der Asche des Stammes :

Kali	10,79
Natron . . .	3,22
Kalk	70,67
Magnesia . . .	5,92
Chlor	3,48
Phosphorsäure . .	2,66
Schwefelsäure . .	3,26
	100,00.

C. *Analyse der Asche der Zweige.*

Von Herrn H. Knopf ausgeführt. Die zur Analyse angewendete Quantität betrug 5,0115 Grm. Nach der Kohlensäurebehandlung wog der unlösliche Theil 4,8286 Grm., die Lösung des löslichen Theiles wog 47,7822 Grm.

I. *Zusammensetzung des unlöslichen Theiles :*

Grm.		Grm.		Betrag im ganzen unlöslichen Th. :	
1,3815	gaben Kieselsäure	0,0260	Kieselsäure	0,09087	Grm.
„ „	pyrophosphors. Magnesia	0,0622	Phosphorsäure	0,14004	„
„ „	Eisenoxyd	0,0042	Eisenoxyd	0,01460	„
„ „	Kalk	0,6837	Kalk	2,38950	„
„ „	pyrophosphors. Magnesia	0,0992	Magnesia	0,12498	„
0,6525	Grm. verloren durch Säure	0,2194	Kohlensäure	1,63340	„

II. *Zusammensetzung des löslichen Theiles :*

			Betrag in der ganzen Lösung :		
11,0056	Grm. Lösung erforderten 5 CC. $^1/_{10}$ Normal-HCl-Lösung.		Kohlensäure	0,00476	Grm.
6,9950	Grm. Lös. gaben gemischte Chlormetalle	0,0293	Kali	0,10110	„
	Grm. Lös. gaben Platinsalze	0,0770	Natron	0,02186	„
6,9592	„ „ „ schwefels. Baryt	0,0050	Schwefelsäure	0,0116	„
7,0647	„ „ „ Chlorsilber	0,0016	Chlor	0,0027	„

Folgendes ist die nach diesen Zahlen berechnete procentische Zusammensetzung der Asche der Zweige, nach Abzug der Kohlensäure :

Kali	3,49
Natron	0,75
Kalk	82,49
Magnesia	4,31
Eisenoxyd	0,51
Chlor	0,09
Phosphorsäure . .	4,83
Kieselsäure . . .	3,13
Schwefelsäure . . .	0,40
	100,00.

D. *Analyse der Asche der Frucht.*

Es wurden 5,5482 Grm. zur Analyse genommen. Nach dem Behandeln mit Kohlensäure betrug das Gewicht des unlöslichen Theiles 2,2948 Grm., dasjenige der Lösung des löslichen Theiles 59,9210 Grm.

I. *Zusammensetzung des unlöslichen Theiles* :

Grm.		Grm.		Betrag im ganzen unlöslichen Th. :
0,9339	gaben Kieselsäure	0,0085	Kieselsäure	0,02062 Grm.
„	„ pyrophosphors. Magnesia	0,2970	Phosphorsäure	0,46085 „
„	„ Eisenoxyd	0,0023	Eisenoxyd	0,00560 „
„	„ Kalk	0,3834	Kalk	0,94191 „
„	„ pyrophosphors. Magnesia	0,2021	Magnesia	0,17667 „
0,5149	Grm. verl. mit verd. Säure	0,1045	Kohlensäure	0,45978 „
	Totalgewicht des schwefelsauren Kalks			0,0293 „

II. *Zusammensetzung des löslichen Theiles* :

Grm.		Grm.		Betrag in der ganzen Lösung : Grm.
6,0410	Lösung gaben schwefels. Baryt	0,0395	Schwefelsäure	0,13442
5,1163	„ „ Chlorsilber	0,0304	Chlor	0,08805
9,8770	„ „ pyrophosphors. Magnesia	0,0059	Phosphorsäure	0,02305
7,9500	„ „ gemischte Chlormetalle	0,4497		
	„ „ Platinsalz	1,4246	Kali	2,06950
	„ „ pyrophosphors. Magnesia	0,0017	Natron	0,05800
6,2297	erforderten 42,1 CC. $^1/_{10}$ Normal-SO_4H_2 (42,1 × 0,0022)		Kohlensäure	0,89086

Die procentische Zusammensetzung, nach Abzug der Kohlensäure, der Asche der Frucht ist folgende :

Kali	51,64
Natron	1,45
Kalk	23,50
Magnesia	4,41
Eisenoxyd	0,14
Chlor	2,19
Phosphorsäure . . .	12,07
Schwefelsäure . . .	3,35
Kieselsäure	0,52
Schwefelsaurer Kalk .	0,73
	100,00.

Ich füge hier zur Vergleichung eine Reihe ähnlicher Analysen hinzu, die vor einigen Jahren von Rowney und How mit Aschen von vollständig gesunden, auf St. Michael gewachsenen Bäumen angestellt wurden *). In der letzten Spalte findet sich eine Analyse der ganzen Frucht von Richardson **). Die Resultate dieser Analysen sind hier in Procenten, nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile, d. i. Kohlensäure, Sand und Kohle, aufgeführt :

	Wurzel	Stamm	Blätter	Frucht	Samen	Frucht (Richardson)
Betrag der Asche von 100 Theilen	4,48	2,74	13,73	3,94	3,30	—
Kali	15,43	11,69	16,51	36,42	40,28	38,72
Natron	4,52	3,07	1,68	11,42	0,92	7,64
Kalk	49,89	55,13	56,38	24,52	18,97	22,99
Magnesia . . .	6,91	6,34	5,72	8,06	8,74	6,55
Eisenoxyd . . .	1,02	0,57	0,52	0,46	0,80	1,74 [1])
Chlornatrium . .	1,18	0,25	6,66	3,87	0,82	Spur
Phosphorsäure . .	13,47	17,09	3,27	11,07	23,24	14,17
Schwefelsäure . .	5,78	4,64	4,43	3,74	5,10	2,95
Kieselsäure . .	1,75	1,22	4,83	0,44	1,13	5,24
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) Phosphorsaures Eisenoxyd.

Man sieht beim Vergleichen sofort, dafs die Asche des gesunden Baumes eine ganz andere Zusammensetzung hat, als die des kranken; auffallend ist die grofse Menge Kalk und der verhältnifsmäfsige Mangel an Phosphorsäure in allen Theilen des erkrankten Baumes mit Ausnahme der Frucht, worin die Aufhäufung des Kali's bemerkenswerth erscheint. Ob jedoch diese Abweichungen irgendwie mit dem Ursprung der Krankheit in Verbindung stehen, oder ob sie die Folgen derselben sind, mufs noch bewiesen werden. Bis jetzt ist

*) Report of the Royal College of Chemistry 1847. Journ. of Chem. Soc.

**) Diese Annalen LXVII, 377 (1848).

die Cultur der Orangen nirgends bis zu einem solchen Grade der Vollkommenheit getrieben worden, als gerade auf den Balearen; da aber das Früchtetragen durch übermäfsiges Düngen zu einer unnatürlichen Höhe gesteigert zu sein scheint, so ist in dieser ungerechten Ausnutzung der Bäume wahrscheinlich die Ursache ihrer Erkrankung zu finden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

58) Ueber Sulfobenzid und zwei isomere Bichlorsulfobenzide;

von *Robert Otto* und *Alfred Gruber*.

Gericke hat in seiner Abhandlung über Sulfobenzid *) unter anderen zwei Verbindungen beschrieben, welche er durch Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid erhalten haben will: das *Sulfobenzidbichlorür* und das *Bichlorsulfobenzid*. Das Sulfobenzidbichlorür, eine additionelle Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}Cl_2 . C_6H_5SO_2\\ Cl_2 . C_6H_5\end{matrix}\right\}$, bildet sich nach ihm durch Behandlung des Sulfobenzids mit trockenem Chlor bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Lichte, schneller, wenn man im directen Sonnenlichte einwirken läfst oder das Sulfobenzid bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt. Diese Verbindung zerlegt sich nach Gericke bei raschem Erhitzen oder

*) Diese Annalen C, 207.

bei Einwirkung von Kali in Salzsäure resp. Chlorkalium und in Bichlorsulfobenzid nach Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}Cl_2 \cdot C_6H_5SO_2\\ Cl_2 \cdot C_6H_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\ C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} + 2\,HCl$$

Bichlorsulfobenzid.

Bei Wiederholung der Gericke'schen Versuche gelang es dem Einen von uns *nicht*, die von Gericke beschriebenen Körper zu erhalten *). Bei Behandlung des bis auf seinen Schmelzpunkt erhitzten Sulfobenzids mit trockenem Chlor im zerstreuten Lichte zerfiel dasselbe in ähnlicher Weise, wie unter der Einwirkung von Phosphorchlorid **), in Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür :

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} + 2\,Cl \text{ geben } \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$C_{12}H_{10}SO_2 + PCl_5 \text{ geben } C_6H_5Cl + C_6H_5ClSO_2 + PCl_3.$$

Im *directen* Sonnenlichte fand eine noch weitergehende Zersetzung statt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat die Atomgruppe SO_2 aus dem Radical $C_6H_5SO_2$ des Sulfobenzids wahrscheinlich mit Chlor verbunden als *Sulfuryl-chlorür* aus und so entstanden chlorhaltige Abkömmlinge des Benzols.

In seinem Lehrbuche der organischen Chemie sagt Kekulé (Bd. III, S. 193 ff.) : „Die neueren Versuche über die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid haben zu anscheinend widersprechenden Resultaten geführt, deren Verschiedenheit sich indessen wohl durch *Verschiedenheit der Versuchsbedingungen* erklärt." Und weiter unten : „Der Umstand, dafs Otto und Ostrop die von Gericke beschriebenen Verbindungen nicht erhalten konnten, findet seine Erklärung vielleicht darin, dafs Gericke das Sulfobenzid stark erhitzte, so

*) Vgl. Otto und Ostrop, über die Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid, diese Annalen CXLI, 93.

**) Diese Annalen CXXXV, 154.

dafs das Chlor also wesentlich auf Sulfobenzid in Dampfform einwirkte; Bedingungen, die auch bei dem Benzol zur Bildung von Chloradditionsproducten ganz besonders geeignet zu sein scheinen."

Diese Ansicht einer unserer ausgezeichnetsten Autoritäten hat mich bewogen, gemeinschaftlich mit Herrn Stud. A. Gruber das Verhalten des Sulfobenzids gegen Chlor unter verschiedenen Verhältnissen nochmals genau zu prüfen, um endgültig festzustellen, ob sich die von Géricke beschriebenen Körper auf die eine oder andere Weise darstellen lassen oder nicht.

Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid im zerstreuten Lichte.

Schon Mitscherlich*) giebt an, dafs Sulfobenzid von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wird, dafs sich aber aus demselben neben anderen Producten gechlortes Benzol bilden, wenn man das Chlor auf bis nahezu zum Schmelzpunkte erhitztes Sulfobenzid einwirken lasse. Nach Gericke soll das Sulfobenzid, wenn es nicht erwärmt wird, durch Chlorgas im zerstreuten Lichte nach und nach in die additionelle Verbindung $\left.\begin{matrix} 2\,Cl.C_6H_5SO_2 \\ 2\,Cl.C_6H_5 \end{matrix}\right\}$ verwandelt werden. Wir haben nun über einige Gramme Sulfobenzid, welche zu einer dünnen Schicht in einer Röhre ausgebreitet waren — um der Wirkung des Chlors eine möglichst grofse Oberfläche darzubieten —, durch Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur und im Schatten geleitet, ohne dafs an dem Sulfobenzid eine wesentliche Veränderung beobachtet werden konnte. Nachdem das Chlor ungefähr 50 Stunden übergeleitet war bei einer durchschnittlich 25 bis 30° C. betragenden Temperatur, wurde das Sulfobenzid — welches, vermuthlich aus dem Chlorgase, eine

*) Diese Annalen XII, 308.

kleine Menge von Wasser angezogen hatte und in Folge dessen nicht mehr staubig trocken, sondern ein wenig feucht erschien — in heifsem absolutem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisirte es in unverändertem Zustande in den characteristischen, bei 128 bis 129° schmelzenden rhombischen Tafeln heraus. Dasselbe Resultat wurde bei Anwendung von feuchtem Chlorgase erhalten. Hieraus folgt also, dafs die in der Abhandlung „über Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid" enthaltene, mit den früheren Beobachtungen von Mitscherlich übereinstimmende Angabe, dafs „weder trockenes noch feuchtes Chlor bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Lichte auf Sulfobenzid einwirken", entgegenstehend der Angabe Gericke's vollständig aufrecht gehalten werden mufs.

Gericke giebt dann ferner an, dafs man „in verhältnifsmäfsig gröfserer Menge und ziemlich frei von unzersetztem Sulfobenzid" das Additionsproduct erhalten könne, wenn man trockenes Chlorgas über zum Schmelzpunkte erhitztes Sulfobenzid leite; „hierbei destillirt der Körper in gelben öligen Tropfen über."

Indem genau nach der Vorschrift Gericke's verfahren wurde, fand der Eine von uns, a. a. O., dafs das so gewonnene Oel ein Gemenge aus gleichen Moleculen Monochlorbenzol und Sulfobenzolchlorür war, welches bei Einwirkung von Kalilauge in sulfobenzolsaures Salz und Chlorbenzol zerlegt und auch durch Destillation in seine beiden Bestandtheile getrennt werden konnte.

Wir haben nun, um zu sehen, ob, wie Kekulé meint, die Temperatur an der Verschiedenheit dieser Resultate Schuld sei (siehe oben), den Versuch in folgender Weise angestellt. Das in einer am aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler befindlichen Retorte enthaltene Sulfobenzid wurde durch ein Oelbad bis zum Verdampfen erhitzt und ein langsamer Strom Chlorgas im zerstreuten Lichte eingeleitet; als dann nach

einiger Zeit der Apparat nach abwärts geneigt wurde, destillirte ein gelbes Oel über, welches sich durch Destillation mit Leichtigkeit in Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür zerlegen liefs. Das rohe Destillat mit Kalilauge gekocht löste sich theilweise auf, die Lösung enthielt sulfobenzolsaures Kalium, das Unlösliche bestand aus Chlorbenzol.

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}SO_2$, Cl_4 konnte unter den Producten nicht nachgewiesen werden. Hieraus folgt also, dafs auch bei höherer Temperatur, bei Einwirkung von Chlor auf dampfförmiges Sulfobenzid, aus diesem keine anderen Producte als Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür entstehen.

Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid im Sonnenlichte.

Eben so führten neue Versuche, bei welchen das Sulfobenzid im directen Sonnenlichte mit Chlor behandelt wurde, zu dem früheren Ergebnisse.

Es wurde eine Portion Sulfobenzid im directen Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor behandelt. Unter starker Wärmeentwickelung zerfloss das Sulfobenzid sehr bald zu einem dicklichen Oele. Um den Zeitpunkt, in welchem die Gruppe SO_2 austrat, bestimmen zu können, wurden die von dem Sulfobenzid entweichenden Gase in Wasser geleitet, welches Chlorbaryum enthielt. Sogleich die ersten in die Lösung eintretenden Gasblasen bewirkten in derselben eine Fällung von Baryumsulfat. Dieselben Resultate wurden erhalten, als wir das Chlor im Sonnenlichte auf das über seinen Schmelzpunkt erhitzte Sulfobenzid einwirken liefsen. Auch hier war von vornherein in dem vorgelegten Wasser Schwefelsäure nachzuweisen. Es liegt auf der Hand, dafs, da gleich zu Anfang, wenn noch viel unzersetztes Sulfobenzid vorhanden ist, SO_2 austritt, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}SO_2$, Cl_4 nicht

entstehen, oder, mindestens, wenn sie sich bilden sollte, nicht bestehen kann, d. h. sich sogleich vielleicht nach Gleichung

$$C_{12}H_{10}SO_2,\ Cl_4 = 2\ C_6H_5Cl + SO_2,\ Cl_2$$

weiter in Chlorbenzol und Chlorsulfuryl zersetzt.

Wahrscheinlich aber wird das Sulfobenzid zunächst in Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür gespalten, und letzteres sogleich, wie auch Kekulé annimmt, weiter in Chlorbenzol und SO_2Cl_2 zerlegt. Dafs Sulfobenzolchlorür im Sonnenlichte nach dieser Richtung zerfällt, hat der Eine von uns durch directe Versuche schon früher (a. a. O.) nachgewiesen.

Anderweitige Versuche zur Darstellung eines Sulfobenzidbichlorürs. — Bichlorsulfobenzid.

Es wurde nun versucht, auf einem anderen Wege die gewünschte Verbindung zu erhalten.

Sulfobenzid wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter verschiedenen Verhältnissen mit Chlor behandelt. Im Schatten findet so gut wie gar keine Einwirkung statt, im Sonnenlichte hingegen wirkt das Chlor ein; die Einwirkung erstreckt sich jedoch zunächst auf den Schwefelkohlenstoff, es bildet sich Chlorschwefel, das Sulfobenzid wird nicht zersetzt und bleibt beim Verdunsten seines Lösungsmittels unverändert zurück. Nimmt man zur Lösung des Sulfobenzids statt des reinen CS_2 *jodhaltigen*, so wird kein günstigeres Resultat erhalten, indem unter diesen Bedingungen der Schwefelkohlenstoff noch leichter glatt in Chlorschwefel und CCl_4 zerfällt. Das Sulfobenzid wird nicht verändert.

Eben so wenig nimmt das Sulfobenzid Chlor auf, wenn es in jodhaltigem Wasser suspendirt und unter Erwärmen im Schatten mit dem Gase behandelt wird.

Mengt man es aber mit Jod in trockenem Zustande und leitet anhaltend im zerstreuten Lichte unter Erwärmung auf

100° Chlorgas ein, so findet Einwirkung statt, bei welcher das Sulfobenzid nach und nach in einen nicht mehr erstarrenden dickflüssigen Körper übergeführt wird. Dieser Körper ist *Bichlorsulfobenzid*, welches sich aus dem Sulfobenzid nach Gleichung

$$C_{12}H_{10}SO_2 + 4\,Cl = 2\,HCl + C_{12}H_8Cl_2SO_2$$

bildet.

Zur Darstellung dieser Verbindung ist Erwärmung des Sulfobenzids auf 100° durchaus nothwendig. Behandelt man jodhaltiges Sulfobenzid mit Chlor bei *gewöhnlicher* Temperatur, so werden nur sehr geringe, je nach der Menge des vorhandenen Jods und dem Grade der in Folge dessen eintretenden Temperaturerhöhung verschiedene Mengen von Chlor aufgenommen. Als bei einem Versuche Sulfobenzid mit wenig Jod gemengt beiläufig 18 Stunden mit Chlor behandelt wurde, war sein Schmelzpunkt auf 115° herabgegangen; es hatte 1,2 pC. Cl aufgenommen, während bei einem zweiten Versuche in derselben Zeit bei Gegenwart von mehr Jod (weil in Folge dessen sehr beträchtliche Temperaturerhöhung statt fand) 4,3 pC. Cl eingetreten waren und der Schmelzpunkt des in feinen weifsen Nadeln krystallisirenden Productes bei 95° lag.

Die Darstellung des Bichlorsulfobenzids geschieht am Zweckmäfsigsten in folgender Weise. Man mengt das Sulfobenzid im trockenen Zustande innig mit Jod und leitet in einer kleinen, durch ein Wasserbad auf 100° erwärmten Retorte einen langsamen Strom trockenen Chlorgases hindurch. Das Sulfobenzid schmilzt und nimmt sehr allmälig Chlor auf. Das Einleiten mufs so lange fortgesetzt werden, bis das Product auch nach längerem Stehen nicht mehr fest wird. Bei der Operation sublimirt fortwährend in dem Chlorstrome Jod als Chlorjod ab, welches sich in dem Halse der Retorte in gelben oder rothen Krystallen ansetzt; sollte das Sulfobenzid

in Folge dessen, ehe es vollständig zersetzt ist, jodfrei geworden sein (man erkennt dieses leicht daran, dafs die geschmolzene Masse nicht mehr braun gefärbt, sondern gelblich erscheint), so mufs man eine neue Menge Jod hinzufügen. Ist die Einwirkung vollendet, so treibt man zweckmäfsig die noch in dem Sulfobenzid vorhandenen Mengen Jod durch den Chlorstrom als Chlorjod fort, wascht das Product mit warmem, durch etwas Soda alkalisch gemachtem, dann mit reinem Wasser, löst es in Aether auf und verdunstet die Lösung im Wasserbade, schliefslich im Vacuo über Schwefelsäure.

Die Analyse der so dargestellten Verbindung führte zu folgenden Resultaten:

I. 0,2145 Grm. gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei verbrannt 0,3930 CO_2 und 0,0580 H_2O.

II. 0,4285 Grm. gaben eben so verbrannt 0,1145 H_2O. (Die Kohlensäurebestimmung ging verloren.)

III. 0,3290 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5965 CO_2 und 0,081 H_2O *).

IV. 0,430 Grm. gaben 0,430 AgCl.

V. 0,2675 Grm. gaben 0,2630 AgCl.

VI. 0,470 Grm. gaben mit Soda und Salpeter verbrannt 0,3945 $SBaO_4$.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_8Cl_2SO_2$:

	Berechnet		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{12}	144	50,2	50,2	—	49,8	—	—	—
H_8	8	2,8	3,0	3,0	2,7	—	—	—
Cl_2	71	24,7	—	—	—	24,7	23,9	—
S	32	11,1	—	—	—	—	—	11,5
O_2	32	11,2	—	—	—	—	—	—
	287	100,0.						

*) Bei den Verbrennungen wurde namentlich auf eine möglichst genaue Bestimmung des Wasserstoffs Gewicht gelegt.

Das so gewonnene Bichlorsulfobenzid bildet ein dickliches, terpentinartiges, beim Erwärmen dünnflüssig werdendes, in ganz reinem Zustande völlig farbloses durchsichtiges Oel. Es ist schwerer als Wasser, darin völlig unlöslich, leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in absolutem Weingeist, und besitzt einen schwachen, beim Erwärmen mehr hervortretenden, entfernt an Chlorbenzol und Campher erinnernden Geruch. Es ist unzersetzt destillirbar *); die Temperatur, bei welcher es destillirt, kann mit Hülfe des Quecksilberthermometers nicht bestimmt werden. Durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kali wird es nicht verändert; eben so wenig wirkt Natriumamalgam auf die Lösung des Bichlorsulfobenzids in trockenem Benzol zersetzend ein. Durch nascirenden Wasserstoff — Natriumamalgam in alkoholischer Lösung — wird es jedoch schnell zersetzt. Mit der Untersuchung der dabei auftretenden Producte sind wir beschäftigt.

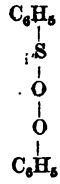
Schon ein oberflächlicher Blick auf die äufseren Eigenschaften dieses, durch Einwirkung von Chlor auf jodhaltiges Sulfobenzid bei 100° im Schatten gewonnenen Bichlorsulfobenzids zeigt, dafs dasselbe mit dem von dem Einen von uns **) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlorbenzol dargestellten und beschriebenen Präparate — dieses bildet schöne seideglänzende, bei 140 bis 141 schmelzende geruchlose Nadeln — nicht identisch ist.

Wahrscheinlich wird der Grund dieser Isomerie darin zu suchen sein, dafs bei dem durch Einwirkung von SO_3 auf Monochlorbenzol entstehenden Bichlorsulfobenzid das Chlor theils in den mit dem SO_2 verbundenen Benzolrest, theils

*) Die oben unter III u. IV angeführten Analysen wurden mit einem destillirten Präparate angestellt.

**) Diese Annalen CXLV, 28.

in den Benzolrest eingetreten ist, während bei dem durch Einwirkung von Chlor auf jodhaltiges Sulfobenzid entstehenden Körper das Chlor entweder ausschliefslich in der einen oder anderen Atomgruppe substituirt ist. Geben wir dem Sulfobenzid die Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$ oder



so könnten wir den beiden Chlorverbindungen folgende Formeln zutheilen:

a. Durch Einwirkung von SO_3 auf $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ entstehendes Bichlorsulfobenzid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} = C_6H_4Cl\text{–}S\text{–}O\text{–}O\text{–}C_6H_4Cl$$

b. Durch Einwirkung von Cl auf jodhaltiges $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$ entstehendes Bichlorsulfobenzid:

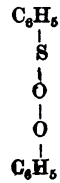
$$\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} = C_6H_3Cl_2\text{–}S\text{–}O\text{–}O\text{–}C_6H_5$$

oder

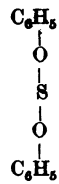
$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_3Cl_2\end{matrix}\right\} = C_6H_5\text{–}S\text{–}O\text{–}O\text{–}C_6H_3Cl_2$$

Wir behalten uns die weitere Untersuchung der beiden isomeren Chlorverbindungen, durch welche wir den Grund ihrer Isomerie aufzuklären hoffen, vor.

Wie Kekulé hervorhebt (a. a. O.), scheint in dem Sulfobenzid der Schwefelsäurerest SO_2 mit dem einen Benzolrest durch eine einem Schwefelatom gehörende Verwandtschaftseinheit in Bindung zu stehen, der Zusammenhang nicht durch Sauerstoff vermittelt zu werden. Hiernach mufs das Sulfobenzid die oben angenommene Formel :



und *nicht*



bekommen. Zu Gunsten dieser unsymmetrischen Auffassung der Constitution des Sulfobenzids spricht namentlich *der* Umstand, dafs bei Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid kein Zerfallen desselben in zwei gleichartige Producte SO_2Cl_2 und Derivate des Benzols statthat, sondern dafs das SO_2 mit dem *Einen* Benzolrest in Verbindung bleibt, als Sulfobenzolchlorür $C_6H_5SO_2Cl$ frei wird, während der andere Benzolrest in Chlorbenzol übergeführt wird. Gegen diese unsymmetrische Auffassung könnte vielleicht das Verhalten des Sulfobenzids gegen Chlor im Sonnenlichte geltend gemacht werden, wo *anscheinend* eine symmetrische Zersetzung unter Auftreten von SO_2Cl_2 und gechlorten Benzolen stattfindet. Allein auf diese Reaction dürfte wenig Gewicht zu legen sein, wenn

man bedenkt, dafs höchst wahrscheinlich nicht von vornherein SO_2Cl_4 auftritt, sondern dafs die Entstehung desselben von einer unter der Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte an dem ursprünglich auftretenden Sulfobenzolchlorür vor sich gehenden Zersetzung hergeleitet werden mufs. Wir sind beschäftigt, durch neue Synthesen die Constitution des Sulfobenzids festzustellen.

---

59) Ueber die Gänsegalle und die Chenotaurocholsäure;

von *Robert Otto.*

Die älteste Untersuchung über Gänsegalle wurde von Gmelin und Tiedemann *) ausgeführt zu einer Zeit, wo die Natur der in der Galle vorkommenden wichtigsten Körper noch nicht aufgeklärt war. Sie fanden Schleim, Speichelstoff, Fett, bemerkten dafs Bleizucker die Galle nicht fälle, und stellten aus dem durch Bleiessig erhaltenem Niederschlage nach Entfernung des Blei's eine extractartige Materie dar, die unvollständig in kaltem, fast ganz in heifsem Wasser löslich war und sich beim Erkalten der Lösung in Form eines schmutzig-weifsen Pulvers abschied; die Flüssigkeit, aus welcher sich diese Materie abgesetzt hatte, enthielt Gallenharz und Gallenzucker. Die zweite Untersuchung über die Gänsegalle verdanken wir Marsson **); sie wurde nach den epochemachenden, glänzenden Arbeiten Strecker's ausge-

*) Berzelius, Chemie, 4. Aufl., Bd. IX, S. 297. Auch: Die Verdauung nach Versuchen, von Tiedemann und Gmelin, 2. Aufl., Bd. II, S. 143.

**) Archiv der Pharmacie LVIII, 138.

führt. Marsson bestimmte zuerst quantitativ die wichtigsten Bestandtheile der Gänsegalle, das Verhalten derselben gegen Reagentien, und sprach die Vermuthung aus, dafs in derselben das Natriumsalz einer eigenthümlichen schwefelhaltigen Säure enthalten sei, für welche er den Namen Chenocholinsäure (von χήν, χηνός, Gans) in Vorschlag brachte. Dieser Name wurde später von Heintz und Wislicenus, von welchen die dritte und letzte Untersuchung über denselben Gegenstand *) herrührt, in den passenderen Chenotaurocholsäure umgewandelt. Heintz und Wislicenus fanden, indem sie im Allgemeinen die Beobachtungen Marsson's bestätigten, dafs nicht die ganze Menge der in der Gänsegalle vorkommenden Gallensäure an Natrium gebunden sei, sondern dafs ein Theil von dieser als Kaliumsalz in ihr vorkomme. Sie zeigten, dafs die Chenotaurocholsäure der wesentlichste Bestandtheil der Galle und der Taurocholsäure der Ochsengalle entsprechend zusammengesetzt sei, indem sie in analoger Weise, wie diese, beim Kochen mit Alkalien in Taurin und eine der Cholsäure entsprechende Substanz, die Chenocholsäure, zerfiel. Aus den Analysen der freien Säure sowohl wie ihres Baryumsalzes stellten sie für dieselbe die Formel $C_{27}H_{44}O_4$ auf und wiesen darauf hin, dafs die Chenocholsäure mit der Hyocholsäure $= C_{25}H_{40}O_4$ homolog sei, indem sie sich von dieser nur durch ein Plus von $2\,CH_2$ unterscheide. Unter der Voraussetzung, dafs die Chenocholsäure sich in derselben Weise aus der schwefelhaltigen Chenotaurocholsäure bilde, wie die entsprechende Cholsäure aus der Taurocholsäure, würde der Chenotaurocholsäure die Formel $C_{29}H_{49}NSO_6$ zukommen, für welche Formel die bei der Analyse des Natriumsalzes dieser Säure gefundenen Werthe aber nicht stimmten. Eine bestimmte Erklärung für diese auffallende

*) Pogg. Annalen CVIII, 547.

Thatsache konnten Heintz und Wislicenus nicht geben. Sie vermutheten, dafs ein Gehalt des taurochenocholsauren Natriums an Ammoniumsalz, vielleicht auch ein Gehalt des Salzes an einer anderen, durch Bleizucker fällbaren Gallensäure, oder endlich an einem Molecul nicht zur Constitution gehörenden Wassers an diesen Abweichungen Schuld sei. Um durch neue Analysen die Formel der Chenocholsäure ganz festzustellen und den Versuch zu machen, die Analysen der Taurochenocholsäure in Einklang zu bringen mit der Formel der Chenocholsäure, schien mir eine erneute Untersuchung der Gänsegalle nicht ohne Interesse zu sein.

Bei der Grofsartigkeit, mit welcher hier in Pommern die Gänsezucht betrieben wird, hält es nicht schwer, sich eine zur Untersuchung hinreichende Menge Galle zu verschaffen. Die Arbeit wurde mit ungefähr 800 Stück Gallen ausgeführt. Die Gänse gehörten der grofsen pommerischen Raçe an und waren meistens mit Hafer gemästet.

Die Gänsegalle stellt, wie schon Marsson angegeben hat, eine dickliche, doch nicht fadenziehende Flüssigkeit von sehr intensiv dunkelgrüner Färbung dar. Sie besitzt einen eigenthümlichen, an flüchtige fette Säuren erinnernden, unangenehmen ranzigen Geruch. Ihre Reaction ist meistens schwach alkalisch, selten neutral, niemals sauer (in frischem Zustande). Mit Essigsäure, Salzsäure und anderen mineralischen Säuren giebt sie Niederschläge, mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure die bekannte Gmelin'sche Gallenfarbstoffreaction.

Die Menge der in einer Gallenblase enthaltenen Galle ist selbstverständlich abhängig von der Gröfse derselben. Diese ist bedeutenden Schwankungen unterworfen und scheint mit der Ernährung der Thiere und dem durch dieselbe erreichten Grade der Mästung im Zusammenhange zu stehen, so zwar, dafs Thiere mit grösseren Lebern auch grösere

Gallenblasen besitzen. Ich habe Gallen erhalten, welche kaum 1,5 Grm., und solche, welche beinahe 10 Grm. Galle enthielten. 50 Stück mittelgrofse Blasen wurden sorgfältig entleert. Sie lieferten 175 Grm. Galle. Hiernach enthält also eine Gallenblase im Durchschnitt 3,5 Grm. Galle. Marsson fand als Durchschnitt aus 8 Blasen 3 Grm. bei einem Lebendgewicht von 16 pr. Pfund.

I. *Bestimmung der festen Bestandtheile.* — 20 Grm. in einer flachen Schale mit reinem Sand gemengt verloren bei 105° sehr anhaltend (bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand) getrocknet 15,61 Grm. Hieraus berechnen sich :

21,95 pC. feste Bestandtheile.
79,05 pC. Wasser.

II. *Bestimmung der Aschenmenge.* — 20 Grm. Galle wurden in einer Silberschale bei mäfsiger Temperatur verkohlt, die Kohle auf einem kleinen Filter mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat eingedampft und geglüht. Filter nebst Kohle wurden für sich eingeäschert und geglüht. Es wurden zusammen erhalten 0,517 Grm. Asche, entsprechend 2,6 pC.

III. *Bestimmung des Schleims, Fettes und Cholestearins.* — 51,4 Grm. Galle wurden mit 3 bis 4 Vol. absolutem Alkohol versetzt, nach 12 Stunden der abgeschiedene Schleim auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zur Entfernung des beigemengten Farbstoffs, der gallensauren Salze u. s. w. mit absolutem Weingeist ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen, und sodann durch Einäschern (wobei ebenso wie oben bei der Bestimmung der Aschenmenge sub II. verfahren wurde) die Menge der in dem Schleime enthaltenen anorganischen Substanz bestimmt. Es wurden nach Abzug derselben (sie bestand fast ausschliefslich aus phosphorsaurem Calcium) 0,1593 Grm., entsprechend 3,1 pC. Schleim erhalten.

Die von dem Schleime abgelaufene alkoholisch-ätherische Flüssigkeit wurde verdampft, der dabei bleibende Rückstand nochmals mit Aether behandelt (wobei eine keine Menge gallensaurer und anorganischer Salze zurückblieb), die ätherische Lösung wieder im Wasserbade eingedampft, der Rückstand (Farbstoff, Fett und Cholestearin) schliefslich bei 105° getrocknet. Es wurden erhalten aus den 51,4 Grm. Galle 0,154 Grm., entsprechend 0,3 pC.

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit den Resultaten der Marsson'schen Analysen überein, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

	100 Theile Galle enthalten	
	nach Marsson	nach Otto
Schleim	2,6	3,1
Fett, Cholestearin und Farbstoff	0,4	0,3
Gallensaure Salze und anorgan. Salze	17,1	19,0
Wasser	79,9	77,6
	100,0	100,0.
Asche	2,1	2,6 pC.

Die *Asche* besitzt eine weifse Farbe, sie schmilzt bei Rothgluth und enthält, übereinstimmend mit den Angaben Marsson's, vorzüglich schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Kalium, etwas Chlornatrium und phosphorsaures Calcium und Spuren von phosphorsaurem Magnesium. Kohlensaure Salze kommen eben so wenig wie schwefelsaure Salze in der nicht eingeäscherten Galle vor; dafür scheinen aber in dieser Spuren von Ammoniumsalzen enthalten zu sein.

Das *Fett* der Gänsegalle bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als ein goldgelbes Oel zurück, welches einen eigenthümlichen ranzigen Geruch besitzt. Es besteht, wie auch Heintz und Wislicenus fanden, vorzugsweise aus den Glyceriden flüssiger Säuren. Aus dem durch Kochen derselben mit Bleiglätte gewonnenem Bleipflaster wurden sie durch Schwefelsäure als gelbliches Oel abgeschieden. Das

Bleipflaster war zum Theil löslich in Aether, woraus hervorgeht, dafs in dem Fette auch Glyceride der Oelsäurereihe enthalten sind. Auch flüchtige fette Säuren scheinen, aber nur in sehr geringer Menge, in demselben enthalten zu sein. Denn bei der Destillation der durch Schwefelsäure aus dem in Aether unlöslichen Antheile des Bleipflasters abgeschiedenen Säuren gingen kleine Mengen mit den Wasserdämpfen über, deren Geruch an die niedrigen Glieder der fetten Säurereihe erinnerte. Auch J. Dogiel hat neuerdings in der Galle (Ochsengalle?) kleine Mengen von Triacetin und Tripropionin nachgewiesen *).

Cholestearin.

Heintz und Wislicenus beobachteten in dem öligen Fette die Bildung eines aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden krystallinischen Körpers, welche in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich waren, durch kochende Kalilauge nicht verändert wurden und unter kochendem Wasser zu einem Oele schmolzen. Auch ich beobachtete denselben Körper. Derselbe wurde durch wiederholtes Abpressen zwischen Fliefspapier von dem beigemengten flüssigen Fette möglichst befreit und schliefslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether vollends gereinigt. Aus diesem schofs er in kleinen feinen seidenglänzenden Nadeln an, aus einer Mischung von Aether und Alkohol in grofsen rhombischen Tafeln, die in trockenem Zustande zwischen 144 und 145° schmolzen. Durch concentrirte Schwefelsäure und wenig Jod wurden die Krystalle theils violett, theils blau und roth, durch Schwefelsäure allein schön roth gefärbt. Diesem Verhalten gegenüber kann kein

*) Zeitschrift für Biologie 1867, 113; auch Zeitschrift für Chemie, neue Folge, III, 509.

Zweifel sein, dafs die vorliegenden Krystalle aus Cholesterin bestanden. Dasselbe ist übrigens nur in sehr geringer Menge in der Galle enthalten; auch scheint es nicht immer in ihr vorzukommen, denn aus einer Portion Galle konnte keine Spur erhalten werden.

Die von Heintz und Wislicenus dargestellten Krystalle schmelzen, wie oben erwähnt, schon in kochendem Wasser; vielleicht wurde ihr Schmelzpunkt durch eine Verunreinigung mit Glyceriden erniedrigt, denn sie gaben selbst an, dafs es ihnen nur gelungen sei, sie „ziemlich rein" von Beimengungen zu erhalten.

Krystallisirte Galle.

Wird die auf bekannte Weise vom Schleim und Farbstoff befreite alkoholische Gallenlösung mit Aether versetzt, so fallen die in der Galle enthaltenen gallensauren Salze Anfangs pflasterartig aus. Nach längerem Stehen wird jedoch der Niederschlag krystallinisch; es entstehen sehr regelmäfsig ausgebildete rhombische Täfelchen, von der Länge einer halben bis ganzen Linie, dann aber auch in kleineren Mengen sehr dünne lange weifse Nadeln. Die Krystalle zerfliefsen an der Luft schnell; zu ihrer Bildung ist, wie schon Marsson beobachtet hat, das Vorhandensein einer gewissen Menge Wasser nöthig, denn sie entstehen nicht, wenn das gallensaure Salz in völlig absolutem Alkohol aufgelöst und zum Niederschlagen wasserfreier Aether angewandt wird. Das gallensaure Salz bleibt dann pflasterartig.

Das durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen durch Aether gereinigte und bei 110° getrocknete Salz gab bei seiner Analyse folgende Resultate:

I. 0,5710 Grm. gaben 0,5735 CO_2 und 0,2170 H_2O = 56,9 pC. C und 8,8 pC. H.

II. 0,2285 Grm. gaben 0,4805 CO_2 und 0,1760 H_2O = 57,3 pC. C und 8,6 pC. H.

III. 0,2110 Grm. gaben 0,07425 N = 3,5 pC.

IV. 0,2800 Grm. gaben 0,090 N = 3,2 pC.

V. 0,460 Grm. gaben 0,2190 $SBaO_4$ = 6,5 pC. S.

VI. 0,5140 Grm. gaben 0,0740 schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium; in diesen waren 0,03777 SO_3 enthalten, wonach das Salz aus 0,03637 SNa_2O_4 und 0,0376 SKa_2O_4 bestand, was 2,3 pC. Na und 3,3 pC. Ka entspricht.

Die gefundenen Werthe stimmen fast vollständig mit den Resultaten der Marsson'schen Analysen überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	nach Marsson	nach Otto im Mittel
C	57,2 pC.	57,1 pC.
H	8,4 „	8,7 „
N	3,5 „	3,4 „
S	6,3 „	6,5 „
Ka	—	3,3 „
Na	—	2,3 „

Marsson fand 9,6 pC. Asche und berechnete daraus (er übersah den Kaliumgehalt derselben) 4,8 pC. Na_2O. Bemerkenswerth ist die aus den Analysen hervorgehende constante Zusammensetzung der gereinigten Galle. Analyse I und II waren mit Salzen von zwei verschiedenen Mischungen von Gallen angestellt worden.

Taurochenocholsäure.

Auf doppeltem Wege wurde aus dem Gemische von gallensaurem Natrium und Kalium ein reines Natriumsalz darzustellen versucht.

1) nach dem zuerst von Gundelach und Strecker gelegentlich ihrer Untersuchung über Schweinegalle angewandten Verfahren. Das Gemisch der gallensauren Salze wurde mehrere Tage bei gelinder Wärme mit einer concentrirten, mehreremale erneuerten, völlig neutralen Auflösung von Glaubersalz digerirt; das im Wasserbade völlig getrocknete Salz wurde durch absoluten Alkohol vom Glaubersalz

getrennt. In dem so gereinigten Salze konnte nun kein Kalium mehr nachgewiesen werden. Die alkoholische Lösung desselben wurde durch Aether pflasterartig gefällt und der pflasterartige Niederschlag wandelte sich bei längerer Berührung mit dem Aether in ein Aggregat von kleinen rhombischen Täfelchen um; die oben erwähnten concentrisch gruppirten Nadeln wurden nicht mehr beobachtet, sie gehörten also dem Kaliumsalze der Chenotaurocholsäure an, welches durch die Digestion mit Glaubersalz in das Natriumsalz übergeführt war. Da aus dem taurochenocholsauren Natrium auf diese Weise die darin enthaltenen kleinen Mengen taurochenocholsauren *Ammons* nicht entfernt werden, so wurde

2) aus dem Gemische des Kalium- und Natriumsalzes durch Fällung mit Ammoniak und basisch-essigsaurem Blei das Bleisalz dargestellt, aus diesem durch Schwefelwasserstoff die freie Chenotaurocholsäure abgeschieden und aus der wässerigen Lösung derselben durch Neutralisation mit Soda das reine Natriumsalz dargestellt. Von der überschüssigen Soda wurde das Salz durch absoluten Alkohol getrennt und aus der alkoholischen Lösung mit Aether niedergeschlagen. Nach diesem Verfahren konnte in dem Salze eine Verunreingung mit einem Ammoniumsalze nicht mehr enthalten sein. Beide Salze gaben übrigens bei ihrer Analyse bis auf den Stickstoff fast völlig übereinstimmende Resultate, was bei dem geringen Unterschiede zwischen den Atomgewichten des Ammoniums (18) und Natriums (23), dem hohen Moleculargewichte des taurochenocholsauren Natriums und dem geringen Gehalte desselben an Ammonsalz nicht auffällig erscheinen kann.

Zu der Analyse wurde das taurochenocholsaure Natrium zunächst, um dasselbe genau unter den von Heintz und Wislicenus angegebenen Bedingungen zu erhalten, bei 100 bis 110° getrocknet. So lange in dem Salze noch Wasser enthalten war, bildete dasselbe, wie auch Heintz und Wis-

licenus angeben, eine weiche Masse; nach dem Entweichen desselben wird diese aber hart, spröde und leicht pulverisirbar. Das frisch bereitete Pulver ist höchst electrisch.

1. Nach 1) gereinigt. Bei 110° getrocknet, mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt, gaben 0,2530 Grm. 0,5610 CO_2 und 0,2030 H_2O = 60,5 pC. C und 8,9 pC. H.
2. 0,1945 Grm. gaben 0,0235 SNa_2O_4 = 3,9 pC. Na.
3. 0,420 Grm. gaben 0,140 N = 3,3 pC. N.
4. Nach 2) gereinigt gaben 0,2490 Grm. 0,550 CO_2 und 0,1920 H_2O = 60,2 pC. C und 8,6 pC. H.
5. 0,2830 Grm. gaben 0,0350 SNa_2O_4 = 4,0 pC. Na.
6. 0,240 Grm. gaben 0,060 N = 2,5 pC. N.
7. 0,1795 Grm. gaben 0,3945 CO_2 = 59,9 pC. C. Die Wasserbestimmung ging verloren.

Diese Zahlen stimmen nahezu mit den von Heintz und Wislicenus gefundenen und mit der von denselben für das taurochenocholsaure Natrium aufgestellten Formel überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechn. u. Formel $C_{29}H_{50}NNaSO_7$		Gefunden nach Otto							Gefunden nach Heintz u. Wislicenus als Mittel aus vielen Analysen
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
C_{29}	348	60,1	60,5	—	—	60,2	—	—	59,9	59,7
H_{50}	50	8,6	8,9	—	—	8,6	—	—	—	8,7
N	14	2,4	—	—	3,3	—	—	2,5	—	4,0
Na	23	4,1	—	3,9	—	—	4,0	—	—	4,1
S	32	5,5	—	—	—	—	—	—	—	5,7
O_7	112	19,3	—	—	—	—	—	—	—	—
	579	100,0.								

Mit Zugrundelegung der aus diesen analytischen Resultaten sich entwickelnden Formel für die Taurochenocholsäure und der Annahme, dafs sich diese Säure in derselben Weise, wie die übrigen bekannten analog zusammengesetzten Gallensäuren, beim Kochen mit Alkalien in Taurin und eine N- und S-freie Säure spalte, müfste die Formel für diese, die Chenocholsäure = $C_{27}H_{46}O_5$ sein; denn:

$C_{29}H_{51}NSO_7 + H_2O$ geben $C_2H_7NSO_3$ (Taurin) $+ C_{27}H_{46}O_5$ (Chenocholsäure.)

Nun ist aber die Formel für die Chenocholsäure, wie sich aus ihrer Analyse und aus der ihres Baryumsalzes ergiebt (siehe unten), *nicht* $C_{27}H_{46}O_5$, sondern unzweifelhaft, wie auch Heintz und Wislicenus fanden, $C_{27}H_{44}O_4$; hieraus würde dann entweder folgen, dafs die Taurochenocholsäure sich *ohne Aufnahme* von H_2O in Taurin und Chenocholsäure spalte :

$C_{29}H_{51}NSO_7$ müfsten geben $C_2H_7NSO_3 + C_{27}H_{44}O_4$,

oder aber, dafs das taurochenocholsaure Natrium, aus dessen Analyse die Formel der Taurochenocholsäure abgeleitet wurde, noch ein Mol. H_2O, welches nicht zu seiner Constitution gehört, zurückgehalten habe, dafs also $C_{29}H_{50}NaSO_7$ gleich sei $C_{29}H_{48}NaSO_6$ + 1 Mol. Krystallwasser. Die erste Annahme, da sie gegen alle Analogie streitet, hat von vorneherein sehr geringe Wahrscheinlichkeit für sich; wogegen sich die zweite, welche übrigens schon von Heintz und Wislicenus angedeutet ist, als die richtige herausgestellt hat. Wird nämlich das bei 110° getrocknete taurochenocholsaure Natrium weiter erhitzt bis auf 140°, wobei es nochmals breiig wird, so verliert es dieses *eine* nicht zu seiner Constitution gehörige Molecul H_2O und das so getrocknete Salz liefert bei seiner Analyse zu der Formel $C_{29}H_{48}NaNSO_6$ stimmende Zahlen :

1,5865 Grm. des bei 110° getrockneten reinen, von Ammonsalz freien Natriumsalzes verloren bis 140° erhitzt 0,0465 H_2O = 2,8 pC. H_2O.

Die Formel $C_{29}H_{48}NaNSO_6 + H_2O$ enthält 3,1 pC. Krystallwasser.

Bei 140° getrocknet :

I. 0,2410 Grm. gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0,5510 CO_2 = 62,4 pC. C und 0,185 H_2O = 8,5 pC. H.

II. 0,2150 Grm. gaben 0,0285 SNa_2O_4 = 4,3 pC. Na.

III. 0,4670 Grm. gaben 0,12027 = 2,6 pC. N.

IV. 0,2500 Grm. gaben 0,5670 CO_2 = 61,9 pC. C und 0,190 H_2O = 8,4 pC. H.

Berechnet nach Formel $C_{29}H_{48}NNaSO_6$.			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{29}	348	62,0	62,4	—	—	61,9
H_{48}	48	8,6	8,5	—	—	8,4
N	14	2,5	—	—	2,6	—
Na	23	4,1	—	4,3	—	—
S	32	5,7	—	—	—	—
O_6	96	17,1	—	—	—	—
	561	100,0.				

Das reine, bei 140° getrocknete taurochenocholsaure Natrium stellt ein schwach gelbliches, stark electrisches Pulver dar, dessen Staub die Respirationswege ungemein reizt; in Wasser quillt es zunächst wie Gummi auf und löst sich dann; die Lösung reagirt neutral, schäumt wie Seifenlösung und schmeckt Anfangs süfslich, hinterher intensiv bitter.

Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure scheiden aus demselben die Taurochenocholsäure nicht ab; wohl aber wird dieselbe durch Zusatz eines Ueberschusses einer mineralischen Säure, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure ausgefällt. Nach Entfernung dieser Säuren ist die Taurochenocholsäure wieder mit Leichtigkeit in Wasser löslich.

Alle, unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Versuche, die Taurochenocholsäure in krystallisirtem Zustande zu erhalten, schlugen fehl. Stets schied sie sich als gelbliche dickliche völlig amorphe Masse ab.

Die wässerige Lösung des taurochenocholsauren Natriums verhält sich gegen Reagentien wie folgt :

Neutrales essigsaures Blei bringt Anfangs keinen Niederschlag hervor; bei längerem Stehen trübt sich die Flüssigkeit, schneller beim Kochen. Der Niederschlag setzt sich flockig zu Boden.

Basisch-essigsaures Blei bringt sogleich einen starken pflasterartigen, nicht in Wasser, etwas in heifsem Weingeist löslichen Niederschlag hervor.

Chlorbaryum giebt einen flockigen weifsen, in heifsem Wasser und in Weingeist löslichen Niederschlag. Mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser erhitzt backt das Salz pflasterartig zusammen.

Eben so verhält sich Chlorcalcium und schwefelsaures Magnesium.

Nach Heintz und Wislicenus soll der Barytniederschlag in heifsem Wasser nicht löslich sein und der Magnesiumniederschlag erst bei Zusatz von Ammoniak entstehen. Sublimat bringt keinen Niederschlag hervor, salpetersaures Quecksilber(oxyd) eine schwache, allmälig zunehmende Trübung.

Salpetersaures Silber fällt langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen ein aus schönen, prachtvoll irisirenden, schweren mikroscopischen, langgestreckten rhombischen Täfelchen bestehendes Salz, welches am Lichte sich bald dunkel färbt; in kochendem Wasser löst es sich. Die Lösung zersetzt sich bei anhaltendem Kochen.

Nach Marsson, wie nach Heintz und Wislicenus bewirkt Silberlösung keinen Niederschlag.

Die Taurochenocholsäure bildet eine in Wasser und Alkohol lösliche, wie schon oben erwähnt völlig amorphe Masse. Beim Eindampfen ihrer alkoholischen Lösung scheint sie sich unter Bildung einer in Wasser schwer löslichen Substanz (vielleicht einer der Paraglycocholsäure entsprechenden Parataurochenocholsäure, siehe unten) zu zersetzen. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt sie unter Ausstofsen eigenthümlich myrrhenähnlich riechender Dämpfe und hinterläfst eine reichliche Menge sehr voluminöser, schwer verbrennlicher

Kohle. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt sie in Taurin und Chenocholsäure.

Chenocholsäure.

Die Chenocholsäure wurde durch Kochen der wässerigen Lösung der Taurochenocholsäure mit Kali in bekannter Weise dargestellt. Aus der alkalischen Lösung wurde sie mit Salzsäure abgeschieden; die durch Waschen mit Wasser, zuletzt heifsem, von Salzen u. s. w. befreite Säure wurde in's Baryumsalz übergeführt (siehe unten); aus diesem wieder, durch Ausfällen der weingeistigen Lösung desselben mit Salzsäure und Wasser, abgeschieden, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, blieb sie beim Verdunsten desselben als eine schwach gelblich gefärbte amorphe Masse zurück, welche zu ihrer Analyse bei 100 bis 105° getrocknet wurde.

0,1940 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5345 CO_2 und 0,1760 H_2O.

Dieses stimmt zu der Formel $C_{27}H_{44}O_4$:

	Berechnet		Gefunden
C_{27}	324	75,0	75,1
H_{44}	44	10,2	10,1
O_4	64	14,8	—
	432	100,0.	

Heintz und Wislicenus fanden im Mittel 75,31 pC. C und 10,08 pC. H.

Die Eigenschaften der Chenocholsäure, welche mit der Hyocholsäure ($C_{26}H_{40}O_4$) homolog ist, sind bereits von Heintz und Wislicenus ausführlich angegeben worden. Diese haben sie einmal zufällig, als die alkoholische Lösung derselben, ohne eine Spur der Säure niederzuschlagen, mit Wasser verdünnt längere Zeit stehen blieb, in kleinen, wahrscheinlich prismatischen Krystallen erhalten.

Mir ist es nicht geglückt, sie in krystallinischer Form zu erhalten; stets schied sie sich als völlig amorphe hellgelbliche Masse ab, die in Aether und Alkohol löslich, in Wasser völlig unlöslich war, bei 100° weich, nach der Entfernung des Wassers aber fest wurde. Das frisch bereitete Pulver war im höchsten Grade electrisch. Mit Schwefelsäure und Zucker giebt die Säure die bekannte Pettenkofer'sche Reaction. Wird sie aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz abgeschieden, so bleibt, wie auch Heintz und Wislicenus beobachteten, ein Theil derselben selbst nach Wochen in der Flüssigkeit fein suspendirt und verleiht dieser ein milchiges Ansehen. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt sie mit rufsender Flamme unter myrrhenähnlichem Geruch. In kalter Kalilauge löst sie sich kaum auf, leicht jedoch in heifser; durch Zusatz von viel Lauge oder concentrirten Salzlösungen scheidet sich das entstandene chenocholsaure Salz pflasterartig ab. Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Chlorcalcium, Chlorbaryum, schwefelsaures Magnesium, Quecksilberoxyd und -Oxydulsalze, Bleizucker, Bleiessig, salpetersaures Silber gefällt. Die Niederschläge sind weifs, flockig und in Alkohol auflöslich.

Baryumsalz. — Die wässerige Lösung des chenocholsauren Kaliums wurde mit Chlorbaryum gefällt, der dabei entstehende weifse flockige Niederschlag mit Wasser gewaschen, dann bei 100° getrocknet (wobei er stark schwindet), in absolutem Weingeist gelöst und die weingeistige Lösung mit Aether versetzt. Nach 14tägigem Stehen an einem kühlen Orte hatte sich eine reichliche Menge des chenocholsauren Baryums in kleinen glasglänzenden Nadeln abgeschieden. Diese wurden zu ihrer Analyse bei 110° getrocknet und analysirt.

0,310 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,740 CO_2 und 0,2380 H_2O.

0,220 Grm. gaben 0,0520 $SBaO_4$.

Diefs stimmt zu der Formel für das chenocholsaure Baryum $\left.\begin{matrix}(C_{27}H_{43}O_2)_2\\ \text{''}\\ Ba\end{matrix}\right\}O_4$:

	Berechnet		Gefunden
C_{54}	648	64,9	65,1
H_{86}	86	8,6	8,5
Ba	137	13,7	13,9
O_8	128	12,8	—
	999	100,0.	

Heintz und Wislicenus fanden im Mittel bei der Analyse des chenocholsauren Baryums 64,7 pC. C, 8,45 pC. H und 13,78 pC. Ba.

Parataurochenocholsäure (?). — Heintz und Wislicenus erwähnen in ihrer Abhandlung einer in kleinen perlmutterglänzenden sechsseitigen Täfelchen krystallisirenden Substanz, welche zurückblieb, als die aus dem durch basisch-essigsaures Blei hervorgebrachten Niederschlage mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene und aus der alkoholischen Lösung durch Eindampfen gewonnene Taurochenolsäure in Wasser gelöst wurde. In Alkohol und Aether waren die Krystalle leicht löslich, nicht merklich in Wasser. Dieses trübte die alkoholische Lösung milchig, ohne dafs sich selbst nach langem Stehen die Verbindung vollständig absetzte. Sie gab mit Zucker und Schwefelsäure die bekannte Pettenkofer'sche Reaction.

Heintz und Wislicenus sprechen die Vermuthung aus (zu einer Analyse war das Material nicht hinreichend), dafs sie in der Verbindung vielleicht eine Paracholsäure vor sich gehabt hätten; ob *dieselbe*, welche in der Ochsengalle vorkommt (Paraglycocholsäure), oder eine neue, der Gänsegalle eigenthümliche, mufsten sie selbstverständlich dahin gestellt sein lassen.

Dieselbe, mit den von Heintz und Wislicenus angegebenen Eigenschaften versehene Substanz habe ich ebenfalls bei der Darstellung der Taurochenocholsäure beobachtet, aber leider in einer zur Analyse nicht ausreichenden Menge. Anscheinend die gleiche Verbindung erhielt ich zufällig auf folgende Weise.

Es wurde der Versuch gemacht, die aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Taurochenocholsäure durch Stehenlassen ihrer alkoholischen Lösung mit Aether und etwas Salzsäure in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Dabei bildeten sich nach und nach in der am Boden des Gefäfses als hellgelbes durchsichtiges Oel abgeschiedenen Taurochenocholsäure kleine glänzende, aus sechsseitigen Täfelchen bestehende Krystalle, welche auf dem Filter, durch welche das Oel allmälig abtropfte, als ein feiner atlasglänzender Ueberzug zurückblieben und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollends gereinigt wurden.

Die Analyse derselben ergab :

62,8 pC. C
9,5 „ H
2,1 „ N
6,5 „ S

Aschenbestandtheile waren nicht vorhanden. Aus dieser *einen* Analyse (zu Controlbestimmungen reichte das Material nicht aus) wage ich keine Formel zu entwickeln. Die Krystalle schmolzen bei 198° und gaben die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction.

Ob in der Gänsegalle eine der Glycocholsäure entsprechende Chenoglycocholsäure vorkommt, mufs ich dahin gestellt sein lassen. Jedenfalls kann der Gehalt der Galle an einer solchen Säure nur ein verschwindend kleiner sein; denn unter den Zersetzungsproducten der gereinigten Galle

durch Alkalien konnte Glycocoll in makroscopischer Menge *nicht* aufgefunden werden. Auch Heintz und Wislicenus ist es nicht gelungen, mit Sicherheit die Gegenwart von Gycocoll unter den Spaltungsproducten zu constatiren.

Greifswald, im August 1868.

Ueber den Fluorgehalt des menschlichen Gehirns;

von *E. N. Horsford.*

Der bedeutende Gehalt an Phosphorsäure in dem Gehirn und den Nerven, welcher nach v. Bibra, Bourgoin*) und Harren**) bis zu 4,50 pC. im getrockneten Gehirne beträgt, legt von selbst die Möglichkeit nahe, dafs Fluor in denselben Geweben aufgefunden werde, da das Fluor so häufig die Phosphorsäure in dem Mineralreiche begleitet und in der Form von Fluorcalcium in den Zähnen und den Knochen vorkommt. Mit um so gröfserer Wahrscheinlichkeit noch liefs es sich als in dem Gehirne aufzufinden erwarten, nachdem es von G. Wilson 1846 in dem Blute gefunden worden war, und seitdem durch Nicklès in dem Albumin, dem Leim, dem Blut und dem Harn.

Das Gehirn, welches den Gegenstand meiner Untersuchung abgab, war längere Zeit in Alkohol aufbewahrt gewesen, aber durch Vernachlässigung war aller Alkohol verdunstet und eine compacte, runzelig zusammengezogene Masse übrig geblieben, deren Textur etwa der von mäfsig hartem Käse ähnlich war. Stücke dieser Masse, die mit ätzendem

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1866, S. 747.

**) Nach mir gemachten, noch nicht veröffentlichten Mittheilungen.

Kali oder Kalk zerrieben wurden, gaben mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak alsbald die Anzeigen eines Gehaltes an Phosphorsäure. Dieselben Reagentien zeigten Phosphorsäure an, nachdem ein Theil des Gehirns mit Vitriolöl digerirt woden war.

Die hauptsächlichste Schwierigkeit für einen zuverlässigen Nachweis des Vorhandenseins von Fluor liegt in dem Umstande, dafs die für die Nachweisung angewendeten Reagentien manchmal, und sogar oft, selbst Fluor enthalten können.

Der Kalk wurde dargestellt durch sorgfältiges Durchseihen von Wasser, in welchem Aetzkalk gelöscht worden war (es enthielt grobe Theilchen von kieselsaurem und phosphorsaurem Kalk), und nachheriges Trocknen dessen, was sich ausschied, und Glühen desselben. Ich erhielt so ein Präparat von äufserster Feinheit. Kieselsäure wurde dargestellt aus gewöhnlichem Wasserglas durch Abscheidung mittelst Salzsäure, deren Einwirkung während längerer Zeit fortgesetzt wurde, Waschen und Trocknen. Diese beiden Präparate gaben bei dem Mischen mit dem Vitriolöl meines Laboratoriums, wenn in derselben Weise wie bei den gleich zu besprechenden Versuchen operirt wurde und nur Nichts von dem Gehirn anwesend war, kein Anzeichen eines Fluorgehaltes.

Mit diesen Reagentien untersuchte ich das getrocknete Gehirn auf Fluor. Ein Theil des Gehirnes wurde mit dem Kalk gemischt und in einem Platintiegel geglüht, wobei die kohlige Substanz und der Wasserstoff mit grofser Leichtigkeit verbrannten. Die geglühte Masse wurde dann mit der, wie oben angegeben dargestellten Kieselsäure zerrieben und an dem Boden einer Proberöhre mit Vitriolöl gemischt. In diese Proberöhre war mittelst eines Korkes eine befeuchtete Glasröhre eingesetzt. Die Proberöhre mit ihrem Inhalt wurde

mäfsig erhitzt; die aufsteigenden Dämpfe verdichteten sich theilweise an den oberen Theilen der Proberöhre und an der befeuchteten inneren Glasröhre, unter Bildung eines weifsen Häutchens, das vor dem Löthrohr nicht flüchtig war. Es bestand aus Kieselsäure, die aus dem, aus dem Gemenge entwickelten Fluorsilicium herstammte: zum deutlichen Beweise, dafs Fluor vorhanden war..

Ein anderer Theil des Gehirnes wurde mit gepulvertem Kalihydrat und geglühter Magnesia zu einem Teige zusammengerieben, dieser in einem Platingefäfs geglüht, mit Wasserglas gesättigt, zur Entfernung des Wassers nochmals erhitzt, gepulvert und in einem Kolben mit Vitriolöl gemischt. Das verticale Ableitungsrohr war kaum $^1/_2$ Zoll weit und mit einem gekrümmten engeren Rohre verbunden, welches unter Wasser ausmündete. Bei Erwärmung des Kolbens zeigte sich ein weifses Pulver längs des befeuchteten Ableitungsrohres und des gekrümmten Rohres und schliefslich in dem Wasser, welches Pulver sieh leicht in wässerigem Kali löste.

Für das Wasserglas, die Magnesia und das Kali wie auch für das Vitriolöl wurde nachgewiesen, dafs sie fluorfrei waren, und wie der vorhergehende Versuch beweist auch der eben mitgetheilte das Vorhandensein von Fluor in dem Gehirn.

Ein ähnlicher Versuch, angestellt mit einem Theile des Gehirnes, welcher während einer Reihe von Tagen mit erneuerten Mengen von Salpetersäure behandelt, zur Trockne gebracht und mit wasserfreier Kieselsäure und Vitriolöl behandelt wurde, gab ein ähnliches Resultat, obgleich nicht in so bestimmter Weise wie der mit demjenigen Theil des Gehirnes ausgeführte, welcher mit Kalk gemengt und eingeäschert war, und auch nicht in so bestimmter Weise, wie der Versuch, bei welchem Wasserglas angewendet wurde.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

X. Ueber die Beta-Oxybuttersäure;

von *Johannes Wislicenus.*

Die allgemeine Oxybuttersäureformel $C_4H_8O_3$ läfst sich in fünf verschiedene Structurformeln auflösen, von welchen drei die einfache Kohlenstoffkette enthalten und als Derivate der gewöhnlichen Buttersäure erscheinen :

CH_3	CH_3	CH_3	$CH_2.OH$
CH_2	CH_2	$CH.OH$	CH_2
CH_2	$CH.OH$	CH_2	CH_2
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Buttersäure	*α*	*β*	*γ*
		Oxybuttersäure	

während zwei andere von der Isobuttersäure abzuleiten sind :

$CH_3\ CH_3$	$CH_3\ CH_3$	$CH_3\ CH_2.OH$
$\diagdown\diagup$	$\diagdown\diagup$	$\diagdown\diagup$
CH	$C.OH$	CH
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Isobuttersäure	Acetonsäure o. *α*-	*β*
	Oxyisobuttersäure.	

Von diesen fünf Oxybuttersäuren sind mit Sicherheit zwei schon früher dargestellt worden, und zwar zuvörderst durch Städeler*) die krystallinische luftbeständige Acetonsäure oder *α*-Oxyisobuttersäure. Nach der Entdeckung der bivalenten Fettalkohole wandelte A. Wurtz**) das Butylenglycol in Butylactinsäure um und characterisirte dieselbe genau in ihrem Zinksalz. Einige Jahre darauf erhielten

*) Diese Annalen CXI, 320.

**) Daselbst CVII, 197.

Friedel u. Machuca*) und Naumann**) gleichzeitig eine ebenfalls krystallinische, aber zerfliefsliche Oxybuttersäure aus der Brombuttersäure, welche die beiden erstgenannten Forscher für durchaus verschieden von der Butylactinsäure von Wurtz erklären, jedenfalls auf eigene Anschauung hin, während Naumann sie für identisch mit letzterer hält. Im Jahre 1865 gelangten Frankland und Duppa***) von der Oxalsäure aus zu einem von ihnen Dimethoxalsäure genannten Gliede der Milchsäurereihe, von welchem neuerdings Morkowņikoff †) die Identität mit seiner schon früher dargestellten ††) Oxyisobuttersäure und der Acetonsäure nachwies.

Der *Acetonsäure* kommt nach ihrer Entstehung aus Aceton und aus Oxalsäure jedenfalls die Formel der α-Oxyisobuttersäure zu, für welche wir, mit der von Morkownikoff gefundenen, gegenwärtig schon drei Entstehungsweisen mit Sicherheit kennen. Ist die Butylactinsäure von Wurtz, wie Friedel und Machuca meinen, ebenfalls Acetonsäure, so käme dadurch noch eine vierte hinzu und es würde sich für das Butylenglycol die Formel $\begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$ ergeben.

Die atomistische Constitution der Oxybuttersäure von Friedel u. Machuca und Neumann läfst sich vorläufig nicht mit absoluter Sicherheit feststellen; doch scheint die durch die Formel der α-Oxybuttersäure aus mehreren Gründen die wahrscheinlichste zu sein. Neuere zahlreiche Untersuchungen ergeben fast bis zur Gewifsheit, dafs bei der Ein-

*) Diese Annalen CXX, 279.

**) Daselbst CXIX, 115.

***) Daselbst CXXIII, 90.

†) Daselbst CXLVI, 339.

††) Zeitschrift für Chemie 1866, S. 502.

wirkung von Chlor und Brom auf schon negative Elemente enthaltende organische Molecule die Wasserstoffvertretung wenigstens anfänglich in nächster Nachbarschaft zu dem schon vorhandenen negativen Atome stattfindet. So werden die Aldehyde in die Säurechlorüre, Aethylchlorür $CH_3 . CH_2Cl$ in Aethylidendichlorür $CH_3 . CHCl_2$, Propionsäure in α-Chlor- und α-Brompropionsäure ($CH_3 . CHCl . CO . OH$) u. s. w. verwandelt. Ganz ähnlich wird der Procefs auch bei der Bildung der Brombuttersäure verlaufen, d. h. α-Brombuttersäure $CH_3 . CH_2 . CHBr . CO . OH$ entstehen, welche dann α-Oxybuttersäure $CH_3 . CH_2 . CH(OH) . CO . OH$ liefern mufs. Es kommt zu diesem noch der weitere Grund des Ausschlusses der Formel der β-Oxybuttersäure hinzu, deren Darstellung mir auf Grund folgender Betrachtung gelang.

Kommt der Brenztraubensäure, deren Umwandlung in gewöhnliche Milchsäure ich früher *) ausgeführt habe, wirklich, wie Wichelhaus **) glaubt und ich nicht bezweifle, die Ketonsäureformel $CH_3 . CO . CO . OH$ zu, so sollte die von Geuther in ihrem Aether dargestellte Acetylo-Essigsäure ***) $CH_3 . CO . CH_2 . CO . OH$ durch Wasserstoffaddition die β-Oxybuttersäure liefern.

In der That gelingt diese Ueberführung aufserordentlich leicht, wenn der Acetyloessigsäureäther †) bei Gegenwart

---

*) Diese Annalen CXXVI, 227.

**) Daselbst CXLIII, 13.

***) Geuther's Aethyldiessigsäure, Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 6.

†) Den Acetyloessigäther stellte ich mir theilweise nach dem von Geuther angegebenen Verfahren dar, nämlich durch Zersetzung des festen Einwirkungsproductes von Natrium auf überschüssigen Essigäther mit der gerade hinreichenden Menge Eisessigsäure oder Salzsäure; theilweise jedoch bereitete ich ihn nach einer neuen Methode, welche die Existenz des einfachen Natracetsäureäthers voraussetzt. Dieselbe giebt unter Einhaltung folgender Angaben eine gute Ausbeute. Ich löste viel Natrium in reinem Essigäther

von Wasser mit Natriumamalgam in Berührung gebracht wird. Ich wendete zweckmäfsig so viel Wasser an, dafs etwa der vierte Theil des Acetyloessigäthers sich darin auflöste, und setzte so lange Natriumamalgam hinzu, bis die ätherische Schicht und ihr Geruch vollkommen verschwunden waren. Die Reaction geht sehr energisch vor sich: ohne jede Gasentwickelung zerfliefst das feste Natriumamalgam Anfangs in kurzer Zeit unter so beträchtlicher Erhitzung der Flüssigkeit, dafs besondere Sorgfalt auf die Vermeidung wesentlicher Temperaturerhöhung verwendet werden mufs. Läfst man dieselbe unbeachtet, so vermindert sich die Ausbeute in hohem Grade, da das entstehende Natriumhydrat in der Wärme den Aether in kohlensaures Salz, Aceton und Alkohol zersetzt. Sobald der Vorgang der Wasserstoffaddition beendet ist, tritt langsame Wasserstoffentwickelung ein; ihr Beginn ist daher das beste Kriterium für die vollende Reaction.

---

auf, bis das Metall auch bei 100° kaum mehr angegriffen wurde, und setzte dann, der heftigen Einwirkung wegen nur sehr allmälig, die dem gebrauchten Natrium äquivalente Menge Chloracetyl hinzu. Nach vollendeter Reaction, bei welcher sich viel Chlornatrium abgeschieden hatte, wurde eine zur Lösung desselben genügende Menge Wasser zugegeben, die Aetherschicht abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen. Zunächst ging viel Essigäther über. Das Thermometer stieg darauf schnell auf 165° an. Zwischen dieser Temperatur und 180° wurde eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit gesammelt, aus welcher durch fractionirte Destillation der reine, bei 180° (corrig.) siedende Acetyloessigäther gewonnen wurde, dessen Analyse genau zu der Formel $C_6H_{10}O_3$ führte und der alle von Geuther angegebenen Eigenschaften besafs. Ueber 180° blieb noch eine beträchtliche Menge eines Aethers zurück, welcher sich nicht unzersetzt destilliren liefs; wahrscheinlich hauptsächlich das Product der Einwirkung von Acetylchlorür auf die Verbindung $C_6H_9NaO_3$. Durch trockene Destillation desselben wurde eine Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich beim Erkalten Krystalle ausschieden, die bei der Verbrennung die Formel C_3H_2O ergaben, also Geuther's ***Dehydracetsäure*** waren.

Die stark alkalische Flüssigkeit wurde jetzt mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Natriumcarbonat wieder übersättigt und im Wasserbade möglichst eingedunstet. Sie wurde dabei syrupdick und schied viel Chlornatrium ab, während sich gleichzeitig an der Oberfläche eine weiche Krystallhaut bildete. Die vollständige Austrocknung gelingt im Wasserbade nicht, kann aber im Luftbade bei 110 bis 120° in einiger Zeit erreicht werden. Der schwach-gelbliche Rückstand wurde hierauf mit absolutem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgekocht und die Lösung von restirendem Kochsalz und Natriumcarbonat heifs abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich reichlich gelbe undeutlich krystallinische Krusten aus, welche von der Mutterlauge abgepreſst und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem absolutem Alkohol gereinigt wurden. Durch Verdampfen der vereinigten Mutterlaugen, Austrocknen und Wiederholung der Behandlung mit heifsem Alkohol konnten weitere Mengen des schneeweifsen, von Chlor und Kohlensäure freien Natriumsalzes erhalten werden.

Aus dieser Verbindung wurde die freie Säure durch Zersetzung mit Schwefelsäure, Ausschütteln der Lösung mit Aether und Verdampfen desselben dargestellt.

Die nach der Gleichung

$$\begin{Bmatrix} CH_2 \\ CO \\ CH_2 \\ CO.O.C_2H_5 \end{Bmatrix} + 2H_2O + Na_2 = \begin{Bmatrix} CH_2 \\ CH.OH \\ CH_2 \\ CO.ONa \end{Bmatrix} + NaOH + C_2H_5.OH$$

entstandene *β-Oxybuttersäure* ist ein kaum gefärbter, zäher Syrup, der an der Luft schnell Wasser anzieht. Es war bisher unmöglich, sie krystallinisch zu erhalten. Nachdem sie im Vacuum über Schwefelsäure völlig entwässert worden war, wurde sie der Analyse unterworfen.

0,4142 Grm. gaben 0,2819 Wasser und 0,7031 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	46,15	46,30
H_8	8	7,69	7,56
O_2	48	46,16	46,14
	104.		

Mit den Dämpfen siedenden Wassers verflüchtigt sich die β-Oxybuttersäure ziemlich leicht und beginnt beim Erhitzen auf 120 bis 130° sich unter Wasserabgabe zu zersetzen. Da mir nach Untersuchung der Salze keine grofse Menge der Substanz mehr zu Gebote stand, wendete ich für diese Umwandlung ein in ein Oelbad eingesenktes kleines Retörtchen an und sog zur leichteren Ueberführung der flüchtigen Producte einen Luftstrom durch den Apparat. Im Anfang ging eine dickliche wässerige, stark saure Flüssigkeit über, welche wohl gröfstentheils aus unveränderter Säure bestand. Später schieden sich beim Erkalten aus ihr schneeweifse, lactidartige Krystalle aus.

Der Rückstand im Retörtchen hatte sich schwach gebräunt, war in der Hitze zähflüssig, nach dem Erkalten harzartig spröde, und sank im Wasser ohne sich zu lösen unter. Bei längerem Zusammenstehen mit diesem, schneller beim Kochen, verschwand er unter starker Säuerung der Flüssigkeit. Alle diese Eigenschaften lassen ihn als vollkommenes Analogon der sogenannten wasserfreien Milchsäure erscheinen.

Bei erneuertem Erhitzen im Luftstrome auf 150° verschwand er sehr schnell, lieferte ein bei gelinder Wärme flüssiges und beim Erkalten lactidartig erstarrendes Destillat, dessen Menge zu näherer Untersuchung nicht ausreichte.

Natrium-β-Oxybutyrat. — Der Weg zur Gewinnung dieses Salzes ist in Vorstehendem beschrieben worden. Nach völliger Reinigung krystallisirt dasselbe in wasserfreien Krusten, aus denen zahlreiche, gut ausgebildete, platte, stark zugespitzte prismatische und sehr weiche Krystalle hervor-

ragen. An der Luft zerfliefst es aufserordentlich leicht, und kann, einmal in Wasser gelöst, aus Alkohol nicht wieder krystallinisch erhalten werden, wenn es nicht vorher bei 110 bis 120° vollständig ausgetrocknet war.

Es wurde, bei 110° getrocknet, wobei es noch nicht 1 pC. an Gewicht verlor, zur Elementaranalyse verwendet.

I. 0,3566 Grm. wurden im Platintiegel verkohlt, der Rückstand mit reiner Schwefelsäure übergossen, diese abgeraucht und bis zur völligen Umwandlung in reines Natriumsulfat geglüht. Von letzterem wurden 0,2006 erhalten.

II. 0,2068 Grm. Substanz, ebenso behandelt, lieferten 0,1166 Sulfat.

III. 0,2973 Grm. gaben bei möglichst vollkommener Verbrennung 0,1473 Wasser, 0,3514 Kohlensäure und 0,1278 einer kohlehaltigen Asche von Natriumcarbonat. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, die Kohle auf bei 110° getrocknetem Filter gesammelt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, wieder getrocknet und gewogen. Es wurden so 0,0025 Kohle erhalten, so dafs das Gewicht des Natriumcarbonates 0,1253 betrug.

IV. 0,2303 Grm. wurden möglichst vollkommen verbrannt. Nach Ueberführung des Wassers und der Kohlensäure in die Absorptionsapparate wurde zur kohlehaltigen Asche ein bedeutender Ueberschufs von frisch geschmolzenem Kaliumbichromat gesetzt und das Ganze im wieder geschlossenen Verbrennungsapparate bis zu ruhigem Flufs der Schmelze im Schiffchen erhitzt. Es resultirten 0,1135 Wasser und 0,3173 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_4	48	38,10	—	—	37,85	37,58
H_7	7	5,55	—	—	5,51	5,48
Na	23	18,25	18,22	18,26	18,29	—
O_3	48	38,10	—	—	—	—

Silber-β-Oxybutyrat. — Beim Vermischen der concentrirten Lösungen des Natriumsalzes und Silbernitrates scheidet sich dasselbe in schneeweifsen, haarförmigen und verfilzten Krystallen aus. Sie wurden auf dem Filter gesammelt, stark abgepreſst, in lauwarmem Wasser gelöst und durch Erkalten wieder abgeschieden. Auch hier wurde das Salz nur in

langen, aber selbst bei starker Vergrößerung wie die dünnsten Haare erscheinenden Krystallen gewonnen. In der gleichen Form setzte es sich reichlich aus der Mutterlauge ab, als dieselbe mit dem gleichen Volum starken Alkohols vermischt wurde.

0,1982 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,0613 Wasser, 0,1644 Kohlensäure und 0,1011 Silber.

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	22,75	22,62
H_7	7	3,32	3,44
Ag	108	51,18	50,93
O_3	48	22,75	—

Andere Salze der β-Oxybuttersäure auf ähnlichem Wege zu erhalten, war ihrer Leichtlöslichkeit wegen unmöglich. Dieselben wurden daher durch Kochen der Säure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle, Filtriren und Verdunsten dargestellt.

Calcium-β-Oxybutyrat. — Die Lösung trocknet auf dem Wasserbade zu einem steifen Syrup ein, welcher sich in wasserfreiem Alkohol leicht löst. Bei vollständigem Austrocknen, ziemlich schnell im Luftbade bei 100°, verwandelt er sich in eine feste krystallinische Masse, welche nun von absolutem Alkohol kaum mehr aufgenommen wird.

0,5432 Grm. gaben verbrannt und bis zu constantem Gewichte in heftigem Gebläsefeuer geglüht 0,1251 Grm. Kalk oder 16,45 pC. Calcium, während die Formel $C_8H_{14}CaO_6$ 16,26 pC. verlangt.

Zink-β-Oxybutyrat. — Es gelang mir bisher nicht, dasselbe krystallinisch zu erhalten. Auch bei mehrtägigem Erhitzen im Luftbade auf 100°, ja bis auf 130° blieb es vollkommen amorph und syrupförmig, erstarrte aber beim Erkalten zu einer glassprödeu Masse, welche an feuchter Luft wieder zerfloss.

0,3511 Grm. bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet, hinterliefsen nach der Verbrennung 0,1055 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 24,11 pC. Zink, während sich aus der Formel $C_8H_{14}ZnO_6$ 23,98 pC. berechnen.

In diesem Zinksalze vorzugsweise ist die β-Oxybuttersäure als neue Modification vollständig characterisirt, da die bisher bekannten Isomeren schwerlösliche, leicht krystallisirende Zinksalze geben.

Das *Kupfer-β-Oxybutyrat* bleibt bei völligem, nur schwierig erreichbarem Austrocknen als amorphe, dunkelgrüne, äufserst leicht lösliche Masse zurück, von welcher 0,3343 Grm. beim Verbrennen 0,0970 Kupferoxyd hinterliefsen. Es berechnen sich daraus 23,17 pC. Kupfer, in ziemlicher Uebereinstimmung mit der Formel $C_8H_{14}CuO_6$, welche 23,53 pC. verlangt.

Bei mehrere Monate langem Stehen haben sich gegenwärtig in dem amorphen Salze einzelne kleine Gruppen strahliger Krystalle gebildet, deren Menge aber im Vergleich zur ganzen Masse eine sehr unbedeutende ist.

Das *Blei-β-Oxybutyrat* konnte nicht völlig rein und ebenfalls nur amorph erhalten werden. Eine Metallbestimmung ergab 55,20 pC. Blei, während die Formel $C_8H_{14}PbO_6$ 50 pC. verlangt. Es war daher dem neutralen Salze etwas basisches beigemengt.

Weiter oben wurde der bei höherer Temperatur erhaltenen Zersetzungsproducte der β-Oxybuttersäure Erwähnung gethan. Der erste, noch unveränderte Säure enthaltende Antheil des lactidartigen Destillationsproductes diente mir zu einem, nach dem Verhalten der Fleischmilchsäure naheliegenden Versuche über etwaige Ueberführbarkeit der β-Butylactinsäure in eine andere Modification.

Nach Strecker geht die Fleischmilchsäure beim Erhitzen auf 130° in das sogenannte Anhydrid der gewöhnlichen Milch-

säure über, aus welchem letztere sich durch Kochen mit Wasser gewinnen läfst. Dieser Umlagerung des Wasserrestes würde eine analoge Umwandlung der β-Oxybuttersäure in die α-Säure entsprechen:

$$\begin{cases} CH_2 . OH \\ CH_2 \\ CO . OH \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH . OH \\ CO . OH \end{cases}$$

β-Milchsäure $\qquad$ α-Milchsäure.

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH . OH \\ CH_2 \\ CO . OH \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH . OH \\ CO . OH \end{cases}$$

β-Oxybuttersäure $\qquad$ α-Oxybuttersäure.

Da das Zinksalz der letzteren in Wasser schwer löslich ist, so konnte voraussichtlich die Frage trotz des Vorhandenseins einer gewissen Menge von β-Oxybuttersäure nicht viel schaden. Der bezeichnete Destillatstheil wurde deshalb direct mit Wasser längere Zeit nahezu bis zum Sieden erhitzt, später mit Zinkcarbonat gekocht und heifs filtrirt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle *nicht* aus, ja die Lösung konnte bis zur Syrupconsistenz eingedampft werden, ohne dafs solche sich zeigten. Als indessen der Syrup im Luftbade einige Zeit bis auf 110 bis 120° erhitzt wurde, verwandelte er sich gröfstentheils in strahlige Krystalle, neben denen noch ziemlich viel amorphes Salz der ursprünglichen Säure vorhanden war. Danach mufs bei der trockenen Destillation der β-Oxybuttersäure irgend welche Umwandlung, vielleicht doch in dem angedeuteten Sinne, stattgefunden haben. Es wäre indessen auch denkbar, dafs die β-Butylactinsäure durch blofsen Verlust von Wasser direct in eine neue Säure, vielleicht Crotonsäure übergegangen wäre:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH . OH \\ CH_2 \\ CO . OH \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CH \\ \| \\ CH \\ CO . OH \end{cases} + H_2O.$$

Für diese Vermuthung scheint ein Verhalten zu sprechen, welches ich an allen Salzen beobachtete. Werden dieselben

nämlich bis zum Schmelzen erhitzt, so schäumen sie unter Wasserabgabe, zunächst ohne alle Schwärzung stark auf. Ist das Aufschäumen zu Ende, so erscheint die Masse wieder fest und schmilzt dann bei weiterer Steigerung der Temperatur von Neuem, jetzt allerdings unter Bräunung und allmäliger Verkohlung.

Mit der Darstellung gröfserer Mengen von β-Oxybuttersäure beschäftigt, hoffe ich bald bestimmte Aufschlüsse über diese Verhältnisse geben zu können.

August 1868.

XI. Synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$;

von *Demselben.*

Von den Alkylendicarbonsäuren *) sind bisher die drei ersten Glieder: die Malonsäure, Bernsteinsäure und Brenzweinsäure, aus einfacheren organischen Moleculen aufgebaut worden, und zwar die beiden letzteren aus den Alkylendicyanüren **), die Malonsäure und Bernsteinsäure aus der Cyanessigsäure ***) und den Cyanpropionsäuren †). Es sind damit zwei Methoden gewonnen, welche sich auch auf die höheren Glieder der Reihe werden anwenden lassen, und,

*) Unter *Alkyl* verstehe ich ein univalentes Alkoholradical C_nH_{2n+1} und bezeichne dem entsprechend die bivalenten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} als *Alkylene.*

**) Simpson, diese Annalen CXVIII, 373; Erlenmeyer, Zeitschr. für Chem. III, 593 und 673.

***) Kolbe, diese Annalen CXXXI, 348 und H. Müller, ebendas. 350.

†) H. Müller am obigen Orte; Wichelhaus, Zeitschr. f. Chem. 1867, 247; Eller und Wichelhaus, ebendaselbst 1868, 502; v. Richter, ebendaselbst 449.

wie bei der Bernsteinsäure schon geschehen, zur Darstellung verschiedener Isomeren führen werden, an denen jedes höhere Glied reicher als die niederen sein mufs. Mit beiden ist indessen die Zahl der Möglichkeiten in der Kohlenstoffverkettung zu unseren Säuren noch keineswegs erschöpft, selbst wenn man nur bei denjenigen Reactionen stehen bleibt, welche schon zum Aufbau gröfserer Molecule verwendet worden sind.

Das Verfahren von Frankland und Duppa*) zur Synthese einbasischer organischer Säuren wird ohne Zweifel zur Gewinnung der zweibasischen nur dahin zu modificiren sein, dafs auf die Natriumderivate des Essigsäureäthers anstatt der Alkylhaloïde die Aether der halogenirten einbasischen Säuren zur Einwirkung gebracht werden :

$$\begin{Bmatrix}CH_2Na\\CO.OC_2H_5\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}CO.OC_2H_5\\C_nH_{2n}Cl\end{Bmatrix} = NaCl + \begin{Bmatrix}CO.OC_2H_5\\C_nH_{2n}\\CH_2\\CO.OC_2H_5\end{Bmatrix},$$

wobei selbstverständlich zahlreiche Nebenproducte, so vorzugsweise die Aether zwei- und dreibasischer Ketonsäuren, gleichzeitig entstehen können.

Ein zweites Verfahren ergiebt sich ebenfalls in Analogie zu einer von Frankland eingeführten Methode zur Kohlenstoffverkettung : der Umwandlung der Alkyljodüre in die Dialkyle durch Einwirkung von halogen-entziehenden Metallen. An Stelle der Kohlenwasserstoffjodüre wären nur die gejodeten Säuren anzuwenden :

$$2\begin{Bmatrix}C_nH_{2n}J\\CO.OH\end{Bmatrix} - J_2 = \begin{Bmatrix}CO.OH\\C_nH_{2n}\\C_nH_{2n}\\CO.OH\end{Bmatrix}.$$

Die Entziehung des Halogenes würde hier indessen durch das von Frankland benutzte Zink wahrscheinlich nicht den

*) Diese Annalen CXXXVIII, 204.

gewünschten Erfolg haben, sondern zur Rückbildung der ursprünglichen einbasischen Säuren führen:

$$2\begin{cases}C_nH_{2n}J\\CO.OH\end{cases} + Zn_2 = \begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\CO.O\\CO.O\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\!\!\rangle Zn + ZnJ_2.$$

Bei der Wahl anderer Metalle jedoch, namentlich des Silbers und vielleicht auch Kupfers und Bleies, ist ein Gelingen mit ziemlicher Sicherheit vorauszusehen.

Möglicherweise lassen sich auch die Halogensubstitutionsproducte der niedrigeren Glieder der Reihe durch Einführung von Alkylen für die Atome des Halogens in höhere Homologe umwandeln.

Von dem Natracetsäureäther aus wäre die Bildung zweibasischer Säuren auch bei dem Zusammentreffen mit Alkylendihaloïden denkbar:

$$2\begin{cases}CO.OC_2H_5\\CH_2Na\end{cases} + C_nH_{2n}Cl_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CH_2\\C_nH_{2n}\\CH_2\\CO.O.C_2H_5\end{matrix},$$

wobei man sich indessen nicht verhehlen darf, dafs möglicherweise der Procefs auch in ganz anderer Richtung verläuft, so dafs z. B. die Bildung von halogenirten Alkylenen, ja sogar von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe stattfinden könnte.

Endlich wird man auch von der Sulfodiglycolsäure und ihren Homologen aus zu den zweibasischen Säuren gelangen können. Meine jungen Collegen Dr. Merz und Dr. Weith haben, als ich die ersten Versuche über die Verkettung von Kohlenstoffgruppen durch Behandlung der Jodüre mit Silber angestellt hatte, in der Entschwefelung organischer Stoffe durch Kupfer einen sehr glücklichen synthetischen Fund gemacht. Zweifellos wird die Sulfidiglycolsäure durch Erhitzen mit fein vertheiltem Kupfer sich leicht in Bernsteinsäure überführen lassen u. s. w.

Ich habe, zum Theil in Gemeinschaft mit jüngeren Freunden und Schülern, angefangen, diese Methoden systematisch zur Darstellung der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ anzuwenden, namentlich, um die Isomeren der beiden Glieder $C_5H_8O_4$ und $C_6H_{10}O_4$ möglichst vollständig darzustellen. Im Folgenden gebe ich die Mittheilungen über die Ergebnisse der beiden zuerst angestellten Versuche, welche in der Folge fortgesetzt werden sollen. Zuvörderst indessen mag es gestattet sein, eine Uebersicht über die zu erwartenden Verbindungen und einen Vorschlag betreffs ihrer Nomenclatur vorauszuschicken.

Je gröfser die Zahl der Gruppirungsmöglichkeiten innerhalb eines Kernes von bestimmter Kohlenstoffatomanzahl ist, desto schwieriger wird es bei dem gegenwärtigen Standpunkte der chemischen Nomenclatur sein, die einzelnen Isomeren mit besonderen, gut unterscheidenden und bezeichnenden Namen zu belegen. Beruhen die Abweichungen der Structur nur auf verschieden entfernter Anlagerung derselben Seitengruppe an eine einfache Kohlenstoffkette, von einem gemeinsamen Anfangspunkt an gerechnet, so können die Buchstaben des Alphabetes, vor den allgemeinen Namen gesetzt, wohl ausreichen (vgl. die vorige Mittheilung); treten indessen verwickeltere Structurabweichungen innerhalb des Kohlenstoffkernes auf, so wird sich das früher auch schon benutzte Princip der Zurückführung des Namens auf einfachere Körper derselben Art, d. h. niedrigere Glieder derselben homologen Reihe, aus welchen durch Substitution von Wasserstoff durch Alkyle die höheren hervorgehen, vorläufig um einige Stufen weiter durchführen lassen. Wie ich mir die Anwendung dieses Princips denke, wird folgende Uebersicht besser als eine breite Auseinandersetzung zeigen.

Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

	Abzuleiten von der *Malonsäure*	*Bernsteinsäure*	*Lipinsäure*	*Adipinsäure*
$C_3H_4O_4$	CO.OH CH_2 CO.OH Malonsäure oder Methylendicarbonsäure			
$C_4H_6O_4$	CO.OH CH.CH_3 CO.OH Methymalonsäure, Para- oder Aethylidenbernsteinsäure	CO.OH CH_2 CH_2 CO.OH Succinsäure oder Dimethylendicarbonsäure		
$C_5H_8O_4$	CO.OH — CO.OH $C<^{CH_3}_{CH_2}$ — CH.(CH_2.CH_3) CO.OH — CO.OH Dimethymalonsäure — Aethymalonsäure	CO.OH CH_2 CH.CH_3 CO.OH Methysuccinsäure (Brenzweinsäure)	CO.OH CH_2 CH_2 CH_2 CO.OH Lipinsäure oder Trimethylendicarbonsäure	
$C_6H_{10}O_4$	CO.OH — CO.OH $C<^{CH_3}_{CH_2.CH_3}$ — $CH(CH_2CH_2CH_3)$ CO.OH — CO.OH Methy-Aethymalonsäure — Propymalonsäure (dieser entsprechend auch eine Isopropymalons.)	CO.OH — CO.OH — CO.OH CH_2 — CH.CH_3 — CH_2 $C<^{CH_3}_{CH_2}$ — CH.CH_3 — $CH(CH_2.CH_3)$ CO.OH — CO.OH — CO.OH α- — β- Dimethysuccinsäure — Aethysuccinsäure	CO.OH — CO.OH CH_2 — CH_2 CH_2 — CH.CH_3 CH.CH_3 — CH_2 CO.OH — CO.OH α- — β- Methylipinsäure	CO.OH CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CO.OH Adipinsäure o. Tetramethylendicarbons.

1. *Synthese der Adipinsäure.*

Nach vorstehendem Programme erscheint die Synthese bei Entjodung der β-Jodpropionsäure :

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ CH_2 \\ CH_2J \\ \hline CH_2J \\ CH_2 \\ CO.OH \end{array} + Ag_2 = 2\,AgJ + \begin{array}{l} CO.OH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CO.OH \end{array}$$

am Glattesten ausführbar, und wurde deshalb auch zunächst, schon um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, versucht. Das erste Erfordernifs dazu war natürlich möglichst feine Vertheilung des anzuwendenden Silbers. Sie läfst sich sehr leicht erreichen, wenn kalt gefälltes und durch Decantation nahezu ausgewaschenes Chlorsilber unter Wasser mit reinem Zink in Berührung gebracht wird; in wenigen Stunden ist es vollständig reducirt und kann dann von den Zinkstücken durch Abschlämmen leicht getrennt werden. Bei der Untersuchung ergab sich, dafs es noch etwas zinkhaltig war, durch Uebergiefsen mit verdünnter Salzsäure in ziemlich kurzer Zeit aber völlig gereinigt werden kann. Auf dem Filter ausgewaschen, zuerst auf Papier, dann möglichst vollständig an der Luft, später im Trockenkasten bei allmälig bis auf 150° gesteigerter Temperatur getrocknet, stellt es ein graues, ganz unmetallisch erscheinendes Pulver dar, welches erst bei starkem Druck oder unter Zusammensintern bei Rothgluth metallischen Glanz annimmt. Zwischen den Fingern läfst es sich mit gröfster Leichtigkeit zu einem unfühlbaren Pulver zerreiben. Ich werde das so zertheilte Metall in Zukunft als *moleculares Silber* bezeichnen.

Auf Jodüre wirkt dasselbe im Allgemeinen sehr leicht, oft sogar mit stürmischer Heftigkeit ein; so namentlich auf Jodwaserstoffsäure und Acetyljodür, wobei wahrscheinlich Diacetyl *) entsteht. Aethyljodür wird bei 120° dadurch in

*) Weitere Mittheilung vorbehalten.

brennbare Gase, unter denen Diäthyl gegen Aethylen und etwas Wasserstoff wesentlich überwiegt, umgewandelt u. s. w.

Die Entjodung der aus Glycerinsäure nach Beilstein's Methode dargestellten β-Jodpropionsäure bot gleichfalls nicht die geringsten Schwierigkeiten dar. Es genügt, dieselbe in einem offenen Kölbchen mit etwas mehr molecularem Silber als obiger Gleichung zufolge nöthig ist, zusammenzuschmelzen, wobei man im Anfange die Temperatur zwischen 100 und 120° hält, später aber, sobald die Masse anfängt dick zu werden und sich nicht mehr leicht durcheinander schütteln zu lassen, bis auf 150 bis 160° ansteigen läfst. Nachdem letztere einige Stunden lang erhalten worden, wurde die erkaltete Masse mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgekocht. Die heifs filtrirten Auszüge schieden beim Erkalten an der Oberfläche einen harzartigen Körper als dünne Haut ab, deren Menge nach theilweisem Eindunsten noch zunahm. Von dieser kalt getrennt, mit Schwefelwasserstoff von einer geringen Menge Zink befreit, filtrirt und von Neuem verdampft, trat bei gewissem Concentrationsgrade Krystallisation ein. Aus der schon etwas syrupartigen Flüssigkeit schieden sich reichliche körnige Krusten aus, welche sich mit bewaffnetem Auge als kugelige Aggregate kurzer zugespitzter Krystalle erkennen liefsen. Sie wurden zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser möglichst gereinigt. Obgleich sie sich auf diese Weise nicht ganz farblos erhalten liefsen, zeigten sie doch den charakteristischen Schmelzpunkt der Adipinsäure von 148 bis 149°, verbrannten ohne Rückstand mit stark leuchtender Flamme und ergaben bei der Analyse (I.) der Formel $C_6H_{10}O_4$ entsprechende Zahlen.

Ihre vollständige Reinigung gelang sehr leicht durch Vermittelung des Ammon- und Bleisalzes. Mit Ammoniak genau neutralisirt, brachte vorsichtiger Zusatz von Bleiacetat

in der Lösung einen schnell entstehenden, bald körnig werdenden, anfangs grauen Niederschlag hervor, der bei weiterem tropfenweisem Zufügen des Reagenzes bald schneeweifs wurde. Bei diesem Punkte wurde filtrirt und die farblose Flüssigkeit mit Bleiacetat vollständig ausgefällt. Ein Theil des schneeweifsen Bleisalzes wurde zur Analyse verwendet, die Hauptmenge aber in viel Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das klare Filtrat zur Krystallisation abgedampft. Jetzt schieden sich glashelle, mehrere Millimeter lange, zum Theil gut ausgebildete prismatische Krystalle der Säure aus.

Dieselbe besitzt neben der Zusammensetzung alle Eigenschaften der *Adipinsäure* von Arppe*). Sie schmilzt bei 148,5 bis 149°, sublimirt schon bei dieser Temperatur ziemlich reichlich und setzt sich dann an kalten Flächen zunächst mehlig, bei reichlicherer Menge in federförmigen Krystallgruppen ab. Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Säure wieder krystallinisch.

I. 0,2152 Grm. der noch gelblichen Säure gaben bei der Verbrennung 0,1360 Wasser und 0,3883 Kohlensäure.

II. 0,2119 Grm. der ganz reinen Substanz lieferten 0,1321 Wasser und 0,3841 Kohlensäure.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_6	72	49,31	49,21	49,44
H_{10}	10	6,85	7,02	6,93
O_4	64	43,84	—	—

Das durch freiwilliges Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Säurelösung erhaltene *Ammonsalz* zeigte die von Arppe besonders hervorgehobene ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit und liefs an gröfseren Individuen durchaus die von Arppe angegebenen Formen erkennen. Eine Mes-

*) Chem. Centralblatt 1865, 214.

sung des von den Domenflächen gebildeten Kantenwinkels mit dem Anlegegoniometer ergab denselben zwischen 87 und 87,5° (nach Arppe 87°).

Die Lösung des Ammonsalzes gab mit Chlorcalcium in der Kälte keine Fällung, beim Kochen einen krystallinischen Absatz.

Mit Zinksulfat entstand allmälig eine krystallinische Fällung, welche unter dem Mikroscop sehr gut ausgebildete, zugespitzte Prismen erkennen liefs.

Cadmiumsulfatlösung liefs unter denselben Erscheinungen das krystallinische *Cadmiumsalz* entstehen, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet und analysirt wurde.

0,1839 Grm. desselben verloren bei 120° 0,0222 Grm. Wasser oder 12,07 pC. Die Formel $C_6H_8CdO_4 + 2H_2O$ verlangt 12,33 pC.

0,1629 Grm. des trockenen Salzes wurden mit gröfster Vorsicht verkohlt, mit Salpetersäure im Ueberschufs versetzt, getrocknet und bis zur völligen Zersetzung des Nitrates geglüht. Es blieben 0,0819 Cadmiumoxyd zurück, entsprechend 43,99 pC. Metall, während sich für die Formel $C_6H_8CdO_4$ 43,75 pC. berechnen.

Auch das wie oben angegeben als schwerer krystallinischer Niederschlag sich abscheidende *Bleisalz* wurde der Analyse unterworfen.

Nach dem Trocknen bei 100 bis 110°, wobei das Gewicht fast constant bleibt, lieferten 0,2553 Grm. desselben 0,0544 Wasser, 0,1899 CO_2 und eine etwas bleihaltige Asche, welche durch Salpetersäure in Bleinitrat und durch Glühen in reines Bleioxyd übergeführt wurde. Die Menge des letzteren betrug 0,1615 Grm.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	20,57	20,29
H_8	8	2,29	2,37
Pb	206	58,86	58,70
O_4	64	18,28	—
	350	100,00.	

Mit Eisenchlorid gab die Ammonsalzlösung einen braunrothen Niederschlag, mit Kupfersulfat eine grüne Fällung.

Aufser der Adipinsäure, welche, wie vorstehender Bericht ausweist, in allen Beziehungen mit der von Arppe durch Oxydation der Fette erhaltenen identisch ist, findet sich in dem Producte der Einwirkung von Silber auf β-Jodpropionsäure noch mindestens eine andere, nicht krystallisirende Säure in geringer Menge, welche den Hauptbestandtheil der Mutterlauge ausmacht, aus der die Adipinsäure durch Krystallisation abgeschieden worden war. Ihre mit Ammon neutralisirte wässerige Lösung giebt nicht nur mit den Salzen der schweren Metalle, sondern auch denen des Baryums und Calciums sofort leicht absetzbare Niederschläge.

Juli 1868.

---

2. *Neue Synthese der Bernsteinsäure;*

von Dr. *A. Noeldecke.*

Wenn das Einwirkungsproduct des Natriums auf Essigsäureäther, wie es nach den Untersuchungen von Frankland und Duppa trotz Geuther's Opposition nicht anders möglich erscheint, neben anderen Körpern den Natracetsäureäther $CH_2Na.CO.OC_2H_5$ wirklich enthält, so mufs beim Zusammentreffen mit den Aethern der halogenirten Essigsäuren neben ketonartigen Säuren die gewöhnliche Bernsteinsäure entstehen:

$$\left.\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CH_2Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_2Na\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CH_2\\CH_2\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right\} + NaCl.$$

In ganz reinem Essigsäureäther wurde zunächst in der Kälte, später unter Anwendung von Wasserbadhitze, bei aufwärts gerichtetem Kühler, Natriummetall in dünnen Scheiben aufgelöst, bis auch bei höherer Temperatur sich viel feste Producte auszuscheiden begannen. Hierauf wurde so viel

reiner Monochloressigäther, dafs das darin enthaltene Chlor genau zur Sättigung des angewendeten Natriums hinreichte, ganz allmälig hinzugegeben. Die Einwirkung geht unter Ausscheidung von Kochsalz Anfangs mit grofser Heftigkeit vor sich, und wurde zuletzt bei Wasserbadhitze vollends durchgeführt.

Ohne die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Kochsalz zu scheiden, wurde hierauf bis zur völligen Lösung des letzteren Wasser zugegeben und das obenauf schwimmende Oel mit Hülfe des Scheidetrichters von der wässerigen Schicht getrennt.

Ein mit einem Theile des Oels angestellter Versuch, die einzelnen ätherartigen Bestandtheile desselben durch fractionirte Destillation zu trennen, mifslang insofern, als bei 190°, nachdem etwas einer wie Bernsteinsäureäther riechenden Flüssigkeit überdestillirt war, starke Zersetzung des Restes eintrat, unter welcher das Thermometer in starken Schwankungen sogar bis auf 100° zurückging. Da es mir darauf ankam, nicht nur die Bildung der Bernsteinsäure nachzuweisen, sondern auch die übrigen, jedenfalls in grofser Menge vorhandenen Nebenproducte zu untersuchen, griff ich zu einer anderen Methode der Trennung.

Durch längeres Kochen des Oeles mit starker Natronlauge wurden die vorhandenen Aether vollständig zersetzt, das überschüssige Alkali wurde durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt und die Flüssigkeit im Wasserbade möglichst eingedampft. Es hinterblieb eine dunkelbraune halbfeste Masse, welche beim Ausschütteln mit absolutem Alkohol an diesen viel abgab. Ueber eine in diesem weingeistigen Extracte als Natriumsalz vorhandene neue Ketonsäure werde ich in folgender Mittheilung berichten.

Der in Alkohol nicht leicht lösliche braune krystallinische Rückstand enthielt vorwiegend Natriumcarbonat; er

wurde mit wässeriger Salzsäure zersetzt, die Flüssigkeit etwas eingedunstet, von einer sich ausscheidenden pechartigen Masse abgegossen und nach völligem Eintrocknen mit Aether extrahirt. Von dem restirenden Chlornatrium abfiltrirt hinterliefs derselbe eine noch etwas bräunlich gefärbte krystallinische Säure, welche in Wasser gelöst, mit Alkali genau neutralisirt und durch Bleiacetat als Bleisalz gefällt wurde. Aus diesem durch Schwefelwasserstoff wieder frei gemacht, krystallisirte sie in noch etwas gelblichen Prismen, zu deren völliger Entfärbung einmaliges Kochen ihrer Lösung mit Thierkohle genügte. Die Gestalt der jetzt blendend weifsen Krystalle stimmte durchaus mit denen der Bernsteinsäure überein, deren Formel durch die Verbrennung zweifellos festgestellt wurde:

I. 0,2517 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,1180 Wasser und 0,3744 Kohlensäure.

II. 0,1933 Grm. lieferten 0,0916 Wasser und 0,2870 Kohlensäure.

	Berechnet für $C_4H_6O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	40,67	40,56	40,49
H	5,09	5,20	5,26
O	54,24	—	—
	100,00.		

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 180°; sie sublimirt leicht und die Dämpfe erzeugen beim Einathmen heftiges Husten.

Zur Bestimmung des Löslichkeitsverhältnisses wurde die fein gepulverte Säure mit einer unzureichenden Menge Wasser mehrere Tage unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen und nach genauer Ermittelung der Temperatur die Lösung rasch von dem Reste abfiltrirt.

7,9610 Grm. der Lösung von 18° hinterliefsen beim Trocknen 0,4465 Grm. der Säure, so dafs 100 Theile Wasser

von der angegebenen Temperatur 5,94 Theile derselben gelöst hatten, oder 1 Theil Säure 16,9 Theile Wasser erfordert. Diese Zahl weicht zwar bedeutend von dem gewöhnlich in Lehrbüchern angegebenen Verhältnisse ab (Kekulé's Lehrbuch giebt 1 : 5 an), stimmt dagegen sehr nahe mit einer neuerdings von Carius an käuflicher Bernsteinsäure angestellten Bestimmung *) überein. Wichelhaus **) giebt für gewöhnliche Bernsteinsäure eine noch geringere Löslichkeit an (1 : 23), ohne indessen die Temperatur, für welche die Bestimmung gelten soll, zu erwähnen.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure gab auf Zusatz von Silbernitrat einen amorphen weifsen Niederschlag von *Silbersuccinat*, der bei 100° getrocknet bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferte :

I. 0,4130 Grm. gaben 0,0483 H_2O, 0,2188 CO_2 und 0,2677 Ag.

II. 0,5423 Grm. gaben 0,0634 H_2O, 0,2834 CO_2 und 0,3530 Ag.

	Berechnet für $C_4H_4Ag_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	14,45	14,44	14,25
H	1,20	1,29	1,29
Ag	65,07	64,81	65,09
O	19,28	—	—
	100,00.		

0,5720 Grm. des *Bleisalzes*, durch Fällung der freien Säure mit Bleizucker erhalten, gaben nach dem Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen 0,5355 Grm. Bleisulfat oder 63,95 pC. Blei, während die Formel $C_4H_4PbO_4$ 64,08 pC. verlangt.

0,5563 Grm. des bei 120° getrockneten *Baryumsalzes* hinterliefsen ebenso 0,5130 Grm. Baryumsulfat, woraus sich

*) Diese Annalen CXLII, 146.

**) Zeitschrift für Chemie III, 247.

54,21 pC. Baryum berechnete. Die Formel $C_4H_4BaO_4$ erfordert 54,15 pC.

Die aus Natracetsäureäther und Chloressigäther dargestellte Säure war somit gewöhnliche oder Aethylenbernsteinsäure und wird in der That nach der oben gegebenen Gleichung entstanden sein.

Ende Juli 1868.

XII. Ueber eine neue Ketonsäure, die Acetylopropionsäure;

von Dr. *A. Noeldecke.*

In vorstehender Mittheilung habe ich des Natriumsalzes einer neuen ketonartigen Säure erwähnt, welche neben Bernsteinsäure entsteht, wenn Chloressigäther sich mit den Producten der Einwirkung von Natrium auf Essigäther umsetzt und das entstandene Aethergemisch bis zur völligen Zersetzung mit Natronlauge gekocht wird. Die erste rohe Trennung dieses Salzes von denen der Bernsteinsäure und Kohlensäure gelingt, wie schon angegeben wurde, durch Extraction des möglichst trockenen Gemisches mit absolutem Alkohol, in welchem es sich sehr leicht löst und nach dessen Abdunstung es als brauner Syrup zurückbleibt. Alle Versuche, durch Fällung irgend ein unlösliches Salz daraus darzustellen, ergaben nur negative Resultate, mit einziger Ausnahme des Silbersalzes, welches indessen wegen seiner ungemein leichten Zersetzbarkeit im Lichte und durch Kochen zur Darstellung der Säure durchaus nicht zu gebrauchen war.

Es blieb danach vorläufig nichts anderes übrig, als die Säure aus dem unreinen Natriumsalze in Freiheit zu setzen

und durch Kochen ihrer Lösung mit Carbonaten schwerer Metalle krystallisirbare Salze zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde der Gesammtrückstand von der Verdampfung der alkoholischen Lösung in Wasser aufgenommen und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es schied sich, ähnlich wie bei der Zersetzung des Natriumsuccinates, eine pechartige Masse aus, von welcher die wässerige Lösung abgegossen wurde, um auf dem Wasserbade möglichst eingedampft zu werden. Es krystallisirte dabei viel Kochsalz heraus, welches von einem stark sauren Syrup durchtränkt war. Letzterer liefs sich mit Aether leicht ausziehen und lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die syrupartige Säure in noch stark gelb gefärbtem Zustande.

Bei anfänglich in kleinem Mafsstabe angestellten Versuchen zur Gewinnung krystallisirbarer Salze zeigte sich bald, dafs nur das des Zinkes einige Aussicht auf Reindarstellbarkeit bot. Die wässerige Lösung zeigte beim Eindampfen allerdings nur Spuren von Krystallisation, und auch die in Alkohol verhielt sich nicht anders; als aber die letztere mit Aether versetzt wurde, schied das Salz sich in blätterigen Krystallen aus. Es wurde daher die ganze Menge der Säure durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt, die filtrirte Lösung eingedampft, der Rückstand in möglichst wenig Alkohol gelöst, durch Aether gefällt, und diese Art des Umkrystallisirens mehrmals wiederholt, bis das Salz annähernd weifs geworden war. Während die braunfärbende Substanz in der Lösung zurückblieb, steigerte sich die Krystallisirbarkeit des Salzes in so auffallendem Grade, dafs endlich die heifs gesättigte alkoholische Lösung beim Erkalten zu einem steifen Krystallbrei erstarrte, welcher beim Umkehren des Gefäfses nicht ausflofs. Durch Abpressen der Mutterlauge und Wiederholung des Verfahrens wurde das Zinksalz endlich in blendend weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, aus

verdünnteren Lösungen in sternförmig gruppirten kurzen abgeplatteten Nadeln erhalten, und so in drei nach einander dargestellten Krystallisationen analysirt.

I. 0,3215 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1360 Wasser, 0,4783 Kohlensäure und 0,0880 Zinkoxyd.

II. 0,2885 Grm. lieferten 0,1245 Wasser und 0,4305 Kohlensäure.

III. 0,4980 Grm. gaben 0,2200 Wasser, 0,7400 Kohlensäure und 0,1370 Zinkoxyd.

IV. 0,4025 Grm. gaben 0,1775 Wasser und 0,5965 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{10}H_{14}ZnO_6$ oder $(C_5H_7O_3)_2Zn$:

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel
C_{10}	120	40,68	40,57	40,69	40,52	40,41	40,55
H_{14}	14	4,74	4,70	4,79	4,90	4,89	4,82
Zn	65	22,04	21,96	—	22,07	—	22,02
O_6	96	32,54	—	—	—	—	32,61
	295	100,00.					100,00.

Die Zunahme der Krystallisationsfähigkeit des Zinksalzes mit fortschreitender Reinigung liefs erwarten, dafs vielleicht auch die übrigen, in unreinem Zustande syrupförmigen Salze, aus der reinen Säure dargestellt, in Krystallen erhalten werden könnten. In der That bestätigte der Versuch diese Voraussetzung. Das reine Zinksalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Lösung der Säure zur Entfernung des Gasüberschusses erhitzt und darauf direct mit den Carbonaten des Natriums, Calciums, Kupfers und Blei's neutralisirt. Das Calciumsalz krystallisirte jetzt aus alkoholischer Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättern, aus Wasser in dendritischen Formen; das Kupfer- und Natriumsalz zeigten eine geringere Krystallisationstendenz, hinterblieben indessen beim Verdunsten ihrer Lösungen in krystallinischen Massen. Das Natriumsalz ist stark hygroscopisch, das Bleisalz nicht krystallisirbar.

0,4015 Grm. trockenes *Kupfersalz* ergaben 0,1076 Grm. Kupferoxyd = 21,40 pC. Kupfer, während die Formel $(C_5H_7O_3)_2Cu$ 21,63 pC. verlangt.

Ueber 0,4213 Grm. des *Calciumsalzes* wurde concentrirte Schwefelsäure abgeraucht und nach dem Glühen 0,2110 Grm. Calciumsulfat erhalten. Daraus berechnen sich 14,73 pC. Calcium, aus der Formel $(C_5H_7O_3)_2Ca$ 14,81 pC.

Das einzige, in kaltem Wasser etwas schwerer lösliche Salz ist das des Silbers. Aus einer Lösung des Zink- oder Calciumsalzes durch Silbernitrat gefällt, erscheint es als blätterig-krystallinischer Niederschlag, welcher bei Abschluſs des Lichtes aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Aus concentrirterer Lösung schieſst es in undeutlichen Körnern, aus verdünnterer in feinen moosartig verästelten Formen an. Es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,4265 Grm. gaben 0,1227 H_2O, 0,4190 CO_2 und 0,2070 Ag.

II. 0,3865 „ „ 0,1150 H_2O, 0,3792 CO_2 „ 0,1875 Ag.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60	26,90	26,79	26,75
H_7	7	3,14	3,19	3,30
Ag	108	48,43	48,53	48,51
O_3	48	21,53	—	—
	223	100,00.		

Bis zur Erreichung dieser Resultate war während des Verlaufes der Untersuchung in Folge einer grofsen Anzahl vergeblicher Reinigungsversuche, namentlich vielfachen Umkrystallisirens, und endlich mancher resultatloser Elementaranalysen noch nicht völlig reiner Salze eine bedeutende Menge der Säure aufgebraucht worden, so dafs der Rest nur zu einer Reaction noch ausreichte, welche mir über ihre Constitution den besten Aufschluſs versprach. Die Lösung

dieses Säurerestes, wurde behufs der Oxydation mit Salpetersäure erhitzt. Es entwickelten sich reichlich rothe Dämpfe. Als dieselben auch nach erneuertem Salpetersäurezusatz sich nicht mehr zeigten, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet und einige schwach gelb gefärbte Krystalle erhalten, welche unbedingt gewöhnliche Bernsteinsäure waren. Sie schmolzen bei 178 bis 179° und verwandelten sich leicht in Dämpfe, welche beim Einathmen heftig zum Husten reizten. Ihre Menge war zu gering, um sie in zur Elementaranalyse genügend reinen Zustand überzuführen; doch wurde noch constatirt, dafs ihre Lösung, mit Ammon neutralisirt, mit Eisenchlorid den characteristischen Niederschlag gab.

Was die Entstehung der in Vorstehendem beschriebenen neuen Säure betrifft, so kann dieselbe nicht wohl direct aus einem der Reactionsproducte von Natrium auf Essigäther und Chloressigsäureäther, sondern erst beim Kochen des Gemisches der unreinen Aether mit Natronlauge entstanden sein.

Am Wahrscheinlichsten erscheint mir ihre Bildung aus dem „natracetonkohlensauren Aethyl“ von Frankland und Duppa, dem „Dimethylencarbonäthyläthernatron“ oder „äthylendimethylencarbonsauren Natron“ Geuther's *), aus welchem zunächst der Aether einer zweibasischen Ketonsäure nach folgender Gleichung entstanden sein mufs:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CO\cdot\\CHNa\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.CH_2.CO.O.C_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right. + NaCl$$

Bei der Einwirkung kochender Natronlauge wird diese Verbindung eben so wenig wie die übrigen von Frankland

*) Chem. Centralblatt f. 1864, 280 und f. 1866, 785.

u. Duppa und Geuther dargestellten einbasischen Ketonsäureäther bestehen können, sondern sich unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure in die neue einbasische Ketonsäure überführen lassen müssen:

Wie

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.C_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix} + 2\,NaOH = \begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_2.C_2H_5\end{matrix} + CO.(ONa)_2 + C_2H_5.OH,$$

so in unserem Falle:

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.CH_2.CO.O.C_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix} + 3\,NaOH$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_2.CH_2.CO.ONa\end{matrix} + CO.(ONa)_2 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Die neue Säure $C_5H_8O_3$ schliefst sich damit der Acetyloessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO.OH$ an, deren Aether Geuther zuerst durch Behandlung des Natriumeinwirkungsproductes auf Essigäther mit Säuren darstellte und, wohl irrthümlicherweise, für eine äthylisirte Säure hielt. Dieselbe kann, ihrer Zusammensetzung und Bildungsweise nach, als eine Propionsäure aufgefafst werden, deren eines Wasserstoffatom der Endmethylgruppe durch Acetyl ersetzt ist, so dafs sich damit der Name *Acetylopropionsäure* rechtfertigen läfst. Nach dieser Deutungsweise erscheint dann auch die Oxydation der Acetylopropionsäure zu Bernsteinsäure durchaus verständlich:

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_2\\CH_2\\CO.OH\end{matrix} + 4\,O = \begin{matrix}\underline{CO_2 + H_2O}\\CO.OH\\CH_2\\CH_2\\CO.OH.\end{matrix}$$

Es liegt auf der Hand, dafs die Acetylopropionsäure als Homologes der Brenztraubensäure und Acetyloessigsäure sich durch Wasserstoffaddition in ein Glied der Milchsäurereihe, die γ-Oxyvaleriansäure, wird verwandeln lassen, und dafs in ähnlicher Weise aus ihrer zweibasischen Stamm-Keton-

säure eine der Aepfelsäure homologe zweibasische Oxysäure wird hergestellt werden können.

Mit der Bereitung neuen Materials beschäftigt, behalte ich mir weitere Mittheilungen in dieser Richtung vor, erlaube mir aber zum Schlusse noch einige Bemerkungen über die bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther entstehenden Producte auszusprechen.

Entgegen der Ansicht von Frankland und Duppa und der Theorie von Kolbe behauptet Geuther, dafs als einziges Product der Reaction der „Natracetonkohlensäureäther", oder nach seiner Auffassung das Natriumsalz der „Aethylendimethylencarbonsäure" neben Natriumäthylat entstehe. Da er indessen begreiflicherweise die Richtigkeit von Frankland's und Duppa's Angaben bezüglich der von ihnen durch die Einwirkung von Alkyljodüren erhaltenen Producte nicht in Frage stellt, so ist er genöthigt, zur Erklärung ihrer Bildung zu neuen Hypothesen seine Zuflucht zu nehmen. Dieselben laufen im Allgemeinen darauf hinaus, dafs bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf die vorhandene Natriumverbindung zunächst allerdings das Natrium durch Alkoholradical ersetzt wird, auf die so entstandenen Körper später aber das vorhandene Natriumäthylat und überschüssiger Essigäther verändernd einwirken sollen. Z. B. (die Schreibweise Geuther's in die gebräuchlichere übersetzt):

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.C_2H_5\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.ONa = \begin{matrix}CH_3\\CO\\C(C_2H_5)_2\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + H.ONa$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.C_2H_5\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + H.ONa = \begin{matrix}CH_2.C_2H_5\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_3O.ONa$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.C_2H_5\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.ONa = \begin{matrix}CH.(C_2H_5)_2\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_3O.ONa$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\\CH.C_2H_5\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5O.O.C_2H_5 + C_2H_5.ONa$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CO\\C(C_2H_5)_2\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.OH + C_2H_5O.ONa$$

u. s. w.

Es bedarf nur einer einfachen Ueberlegung, um die Unhaltbarkeit dieser an sich nicht unelegánten Hypothesen darzuthun. Frankland und Duppa geben ja ausdrücklich an, dafs sie so viel Jodäthyl zugesetzt haben, dafs das darin enthaltene Jod zur Bindung des ursprünglich im Essigäther gelösten Natriums hinreichte. Es ergiebt sich hieraus, dafs nach der Einwirkung der Alkyljodüre Natriumäthylat gar nicht mehr zugegen sein konnte, wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, dafs die bei den von Geuther angenommenen Reactionen wirkenden Affinitäten stärker seien, als die zwischen Jod und Natrium, welche beim Zusammentreffen von Alkyljodüren mit Natriumäthylat die Umsetzung in Jodnatrium und Dialkyloxyd oder Aether veranlafst. In der That haben Frankland und Duppa bei ihren Versuchen immer auch das Auftreten der letzteren beobachtet, während Geuther ihre Entstehung ganz unberücksichtigt läfst.

Auf der anderen Seite aber mufs auch der von Geuther hervorgehobenen Thatsache, dafs er in dem Producte der Einwirkung von Natrium auf Essigäther neben Natriumäthylat einzig die Verbindung $C_6H_9NaO_3$ aufzufinden vermochte, Rechnung getragen werden.

Es scheint mir zur Erklärung dieser anscheinend einander widersprechenden Angaben indessen die Betrachtungsweise Kolbe's *) völlig zu genügen, wenn man berück-

*) Zeitschr. f. Chem. III, 636.

sichtigt, dafs Geuther einerseits und Frankland u. Duppa andererseits das Mengenverhältnifs zwischen Natrium und Essigäther während ihrer Einwirkung sehr verschieden wählten und den Procefs auch bei durchaus differenten Temperaturen vollendeten.

In erster Linie wird wahrscheinlich das einfachste Product, der Natracetsäureäther, gebildet werden, der sich indessen mit stark überschüssigem Essigäther gröfstentheils nach der Gleichung

$$\begin{matrix}CH_3\\CO.O.C_2H_5\\CH_2Na\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CO\\CH_2\\CO.O.C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}O.C_2H_5\\Na\end{matrix}$$

umsetzen wird. Nimmt die Menge des letzteren bei fortgesetzter Natriumeinwirkung ab, so wird sich auch um so mehr Natriumessigäther unverändert erhalten, bis endlich, vorzüglich unter Mitwirkung höherer Temperatur, überschüssiges Natrium den Natracetsäureäther in Di- und Tri-Natracetsäureäther, den Natracetonkohlensäureäther in Dinatracetonkohlensäureäther überführt. Geuther, welcher Natrium in stark überschüssigem Essigäther löste, erreichte dieses letztere Stadium der Wirkung nie, sondern blieb augenscheinlich bei der Bildung von Natracetonkohlensäureäther stehen, während Frankland und Duppa, da sie bei höherer Temperatur den Aether in Folge der Einrichtung ihres Apparates nur auf stark überschüssiges Natrium wirken liefsen, fortwährend alle Vorgänge neben einander ausführten.

Ich selbst hatte in Bezug auf die Mengenverhältnisse der beiden Agentien etwa die Mitte gehalten, d. h. unter allmäliger Steigerung der Temperatur so viel Natrium im Essigäther gelöst, bis die Einwirkung im Wasserbade nur noch schwer stattfand. Daher wird es rühren, dafs ich wohl die Chloressigäther-Derivate der beiden ersten Producte, nicht aber die der an Natrium reicheren Verbindungen zu

isoliren vermochte, wenn nicht etwa die pechartigen Schmieren solche gewesen sind. Die höchst wahrscheinlich ebenfalls gebildete, aus Natriumäthylat und Chloressigäther entstehende Aethylglycolsäure habe ich bisher nicht berücksichtigt.

Schliefslich mufs ich noch bemerken, dafs es mir bei einem Versuche, bei welchem ich die Natriumeinwirkung möglichst weit trieb, nicht gelingen wollte, irgend erhebliche Mengen von Acetylopropionsäure nachzuweisen, dafs sich dagegen eine andere syrupartige Säure gebildet hatte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Anfang August 1868.

XIII. Ueber die Einwirkung von Chloracetyl auf Zuckersäureäther und Zuckersäure;

von Dr. *A. Baltzer*,
Oberlehrer an der Industrieschule.

Vor einigen Jahren wandte Wislicenus *) die Einwirkung des Chloracetyls auf die neutralen Aether mehratomiger Säuren zur Ermittelung der Anzahl in ihnen enthaltener, durch negative Radicale ersetzbarer Wasserstoffatome an. Er gewann auf diesem Wege, aufser dem Acetylomilchsäureäther, den Acetyläpfelsäureäther, Diacetylweinsäureäther und Acetylocitronensäureäther, während A. Werigo den Tetracetylschleimsäureäther darstellte.

Wie die Schleimsäure, so ist auch die ihr isomere Zuckersäure als eine zweibasische, sechsvalente Säure :

*) Diese Annalen CXXIX, 175.

$$\begin{matrix}H_4\\(C_4H_4\\(C_2O_2\\H_2\end{matrix}\Big\}O_4 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}CO(OH)\\C_4H_4(OH)_4\\CO(OH)\end{matrix}$$

zu betrachten, wofür namentlich das von Heintz dargestellte Bleisalz :

$$C_6H_4Pb_2O_8$$

zu sprechen scheint. In diesem Falle sollte auch ihr neutraler Aether sich in ein vierfach acetylisirtes, dem Tetracetyloschleimsäureäther von Werigo isomeres Derivat überführen lassen.

Herr Prof. Wislicenus hatte bereits früher, als er versuchsweise Chloracetyl auf den neutralen Zuckersäureäther einwirken liefs, die Bildung einer krystallinischen Substanz beobachtet, und veranlafste mich zur Ausführung der betreffenden Untersuchung.

1. *Einwirkung von Acetylchlorür auf Zuckersäureäther und Zuckersäure.*

Der Zuckersäureäther wurde nach dem von Heintz angegebenen Verfahren dargestellt und im krystallinischen Zustand mit mehr als 4 Moleculen Acetylchlorür im Kölbchen übergossen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt unter gelinder Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure die Reaction ein und vollendet sich leicht durch schwaches Erhitzen des Kölbchens.

Es scheidet sich dabei eine geringe Menge eines kleinkrystallinischen Körpers ab, während die Hauptmasse des Zuckersäureäthers in ein mit Wasser nicht, wohl aber mit Alkohol mischbares Oel verwandelt wird. Es gelingt leicht, beide durch letzteres Lösungsmittel, von welchem der krystallinische Körper in der Kälte nicht aufgenommen wird, zu trennen.

Der krystallinische Körper wurde aus kochendem Alkohol mit Hülfe des Plantamour'schen Trichters umkrystallisirt.

Er scheidet sich aus der heifsen alkoholischen Lösung sehr schnell in Nädelchen ab, welche in allen Farben glitzern.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,1757 Grm. lieferten 0,0626 Wasser (0,006956 Wasserstoff) und 0,3006 Kohlensäure (0,081982 Kohlenstoff).

II. 0,1550 Grm. lieferten 0,0544 Wasser (0,006044 Wasserstoff) und 0,2648 Kohlensäure (0,072218 Kohlenstoff).

III. 0,1663 Grm. lieferten 0,0591 Wasser (0,006567 Wasserstoff) und 0,2835 Kohlensäure (0,077318 Kohlenstoff).

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{10}H_{10}O_8$:

	berechnet		gefunden			Mittel
			I.	II.	III.	
C_{10}	120	46,51	46,66	46,59	46,49	46,58
H_{10}	10	3,88	3,98	3,90	3,95	3,94
O_8	128	49,61	—	—	—	49,48
		100,00				100,00.

Erwägt man, dafs dem neutralen Zuckersäureäther wohl stets in gewisser Menge Zuckersäure, durch Einwirkung von Wasser aus jenem entstanden, beigemengt ist, so liegt der Gedanke nahe, dafs dieser Körper, wenigstens seiner Formel nach zu schliefsen, aus Zuckersäure entstanden sei.

In diesem Falle mufste er in gröfserer Menge aus Zuckersäure direct durch Einwirkung von Chloracetyl darstellbar sein.

In der That gelingt diefs auch ganz leicht. Die Zuckersäure, auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, wird schon in der Kälte von Chloracetyl angegriffen, jedoch vollzieht sich die Einwirkung nur allmälig unter schwacher Erwärmung, Aufblähen der Masse und lebhafter Gasentwickelung. Dabei entsteht aus der syrupförmigen Zuckersäure eine weifsliche krystallinische Masse, aus der wie oben durch successives Behandeln mit kaltem und kochendem Alkohol ein Oel

und der Körper von der Formel $C_{10}H_{10}O_8$ abgeschieden werden können.

Letzterer bildet ein flockiges Haufwerk von feinen, sehr leichten Nädeln. Dieselben besitzen zwischen Papier gepreſst Perlmutterglanz, aus alkoholischer Lösung sich abscheidend zeigen sie lebhafte Interferenzfarben. Die Substanz zersetzt sich so leicht, dafs der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. In Wasser und kaltem Alkohol ist sie unlöslich, dagegen löslich in kochendem Weingeist. Aether löst wenig, heifser nicht merklich mehr als kalter.

Seiner Formel und Entstehungsweise nach kann dieser Körper nur acetylisirtes Zuckersäureanhydrid sein und könnte seine Bildung durch die Gleichung:

$$C_6H_{10}O_8 + 4(C_2H_3O, Cl) = C_{10}H_{10}O_8 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$$

ausgedrückt werden, wobei, da ein Ueberschufs von Acetylchlorür vorhanden war, auch Essigsäureanhydrid gebildet werden kann.

Aus der in Alkohol und Aether löslichen öligen Flüssigkeit, die bei der Einwirkung von Chloracetyl auf den Aether entstand, liefs sich leider ein zur Analyse tauglicher Körper trotz jahrelangen Stehens über Schwefelsäure und monatelangem Verweilen im Vacuum nicht abscheiden. Bei der Destillation erfolgt Zersetzung, die verschiedenen Lösungsmittel lösen entweder gar nichts oder Alles auf, die Analyse ergab keine Formel. Möglicherweise ist der Tetracetylozuckersäureäther in dieser öligen Substanz enthalten, aber verunreinigt mit anderen, nicht von ihm trennbaren Stoffen (Essigsäureanhydrid?).

Beiläufig sei hier erwähnt, dafs bei der Darstellung der Zuckersäure die Bildung eines Doppelsalzes von zuckersaurem Cadmiumoxydkali beobachtet wurde.

Wendet man nämlich nur die Hälfte des zur Zersetzung des sauren zuckersauren Kali's nothwendigen schwefelsauren

Cadmiumoxyds an und vermischt ohne vorherige Neutralisation, so bleibt die Lösung klar; neutralisirt man, so fällt zuckersaures Cadmiumoxyd, während im Filtrat neben schwefelsaurem Kali zuckersaures Cadmiumoxydkali sich findet.

Dieses Doppelsalz erscheint in Form eines in Wasser leicht löslichen, bräunlichen, neutral reagirenden Syrups, der die Reactionen der Zuckersäure, des Kalium- und Cadmiumoxyds giebt. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung tritt Zersetzung ein. Versetzt man die wässerige Lösung mit schwefelsaurem Cadmiumoxyd im Ueberschufs, so entsteht kein Niederschlag, wohl aber, wenn man vorher erhitzt.

2. *Einwirkung von Acetylchlorür auf die Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers.*

Die Darstellung des Tetracetylozuckersäureäthers, welche nach der oben mitgetheilten Methode nicht möglich war, gelang durch eine kleine Modification des Verfahrens.

Um die Bildung von Zuckersäure aus dem Aether zu verhüten, wurde nicht der Aether selbst, sondern die leicht rein zu erhaltende Chlorcalciumverbindung desselben benutzt, deren sich Heintz zur Aetherbereitung bediente.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dafs der krystallinische Chlorcalcium-Zuckersäureäther von Chloracetyl in der Kälte langsam, beim Erhitzen schneller unter Chlorwasserstoffentwickelung angegriffen wird, liefs ich 50 Grm. desselben mit etwas mehr als der gleichen Menge Chloracetyl in einem Kölbchen aufeinander einwirken. Dasselbe stand, um die Verdunstung des Chloracetyls möglichst zu verhüten, mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung. Die Reaction wurde zunächst so weit als möglich bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, nach mehrtägigem

Stehen indessen durch Erwärmung im Wasserbade vollendet. Der Inhalt des Kölbchens hatte sich dabei in eine homogene Masse von gummiartigem Aussehen verwandelt, welche nach der Extraction mit absolutem Aether einen in Wasser und Alkohol löslichen Rückstand von Chlorcalcium hinterliefs. Erst nach 16 maligem Extrahiren mit Aether war sie vollständig erschöpft.

Die vereinigten bräunlich gefärbten ätherischen Auszüge wurden nunmehr abdestillirt. Es hinterblieb ein gefärbtes Oel von aromatischem Geruch, welches unter der Luftpumpe über Schwefelsäure nach und nach eine krystallinische Masse absetzte. Dieselbe wurde durch Abpressen vom Oele getrennt, welches bei sehr langem Stehen ebenfalls noch zum Theil erstarrte.

Die durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte krystallinische Masse war der erwartete Tetracetylozuckersäureäther.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate :

I. 0,1992 Grm. Substanz lieferten 0,1074 Wasser (0,011933 Wasserstoff) und 0,3619 Kohlensäure (0,098700 Kohlenstoff).

II. 0,2500 Grm. lieferten 0,1420 Wasser (0,0158 Wasserstoff) und 0,4586 Kohlensäure (0,12507 Kohlenstoff).

III. 0,2105 Grm. lieferten 0,1114 Wasser (0,012378 Wasserstoff) und 0,3821 Kohlensäure (0,104209 Kohlenstoff).

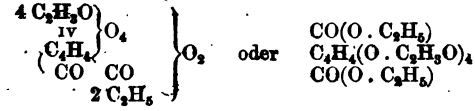
Die Zusammensetzung des neuen Aethers

	berechnet sich		wurde gefunden			Mittel
			I.	II.	III.	
C_{16}	216	49,77	49,53	50,04	49,55	49,71
H_{26}	26	5,99	5,99	6,28	5,88	6,05
O_{12}	192	44,24	—	—	—	44,24
		100,00.				

Die Formel $C_{16}H_{24}O_{11}$, d. h. eines Triacetylozuckersäureäthers, würde erfordern 48,98 pC. C; 6,12 pC. H; 44,90 pC. O.

Eine Spaltungsanalyse, wie sie **Wislicenus** mit gutem Erfolg zur Feststellung der Zusammensetzung der acetylisirten Aether der Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure anwandte, liefs sich mit dem Tetracetylozuckersäureäther nicht wohl durchführen, weil beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung unter Bildung einer braunen Schmiere tiefer greifende Zersetzungen eintraten, was nach dem bekannten Verhalten der leicht zersetzbaren Zuckersäure schon von vornherein vermuthet werden konnte.

Der neue vierfach acetylisirte Zuckersäureäther:



ist geruchlos und von bitterem Geschmack. Er scheidet sich aus ätherischer Lösung in kleinen prismatischen, aus Alkohol in weit gröfseren tafelförmigen Krystallen ab. Dieselben sind farblos, durchsichtig, und zeigen deutlich die Combination des klinorhombischen Systems: $\infty P + P\infty + P'\infty + 0P$. In kaltem Wasser ist der Aether unlöslich, in warmem Wasser schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit, ebenfalls ohne sich zu lösen. Von heifsem Alkohol wird er sehr leicht, von kaltem etwas weniger leicht aufgenommen; in gleicher Weise verhält er sich gegen Aether. Er schmilzt bei 61°, bleibt längere Zeit hindurch auch beim Erkalten noch zähflüssig, krystallisirt aber, mit einem Kryställchen zusammengebracht, von diesem aus ziemlich leicht in radialer Anordnung.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. Jul. Duvernoy „über die Pimarsäure und ihre Modificationen“;

von Dr. *Rich. J. Maly.*

In obiger im letzten Annalenhefte *) erschienenen Arbeit ist nebst einigen Irrthümern ein Ausfall auf meine Arbeiten über die Abietinsäure enthalten, worauf ich Folgendes zu bemerken habe.

Es wird darin zunächst S. 144 die Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ mit der Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ verwechselt, indem angegeben wird, ich hätte der „Sylvinsäure die Formel $C_{44}H_{64}O_5$“ zugeschrieben.

Auf derselben Seite heifst es weiter, ich hätte die Säure $C_{44}H_{64}O_5$ (also die Abietinsäure) *mit der Pimarsäure identisch* erklärt. Daraus sehe ich, dafs Herr Duvernoy ganz falsch gelesen hat, denn letzteres habe ich nie behauptet, vielmehr in der dritten Abhandlung meiner Untersuchungen (Sitzungsber. der k. Acad., Bd. L) auf der vierten Seite in einer Notiz unter dem Strich Folgendes gesagt: „die Pimarsäure habe ich *noch nicht* in Händen gehabt, aber nach den vorliegenden Mittheilungen *scheint* sie ebenfalls nichts anderes als Abietinsäure zu sein.“

Dieser Passus ist, wie mir scheint, doch nur eine gelegentlich ausgesprochene Vermuthung, aber nicht eine mit den Thatsachen im directen Widerspruch stehende Angabe. Dafs diese Vermuthung vom aufmerksamen Leser als solche aufgefafst werden mufste, und dafs dieselbe ferner beim dermaligen Stand der Kenntnisse über die Pimarsäure auch nicht auf sehr wankenden Beinen stand, geht daraus hervor, dafs

*) Diese Annalen CXLVIII, 143. *D. R.*

Kraut gelegentlich der Bearbeitung des vierten Bandes, zweite Abtheilung, der organischen Chemie von Gmelin, S. 1743 sagt: „Maly ist geneigt die Pimarsäure für Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ zu halten, welcher Ansicht ich beistimme."

Sieht man sich die Zahlen der Analyse der Pimarsäure von Laurent an (Gmelin VII, 2. Abth., S. 1743) und vergleicht sie mit den Procentansätzen für Abietinsäure und für eine Säure $C_{20}H_{30}O_2$:

	Abietinsäure	Laurent's Zahlen für Pimarsäure	Säure $C_{20}H_{30}O_2$
C	78,57	78,18	79,47
H	9,52	9,74	9,94
O	11,91	12,08	10,59

so begreift man wohl meine Vermuthung, die Pimarsäure zur Abietinsäure hinüberziehen zu sollen, aber desto weniger die Schlufsbemerkung Duvernoy's (S. 148), seine (Duvernoy's) Resultate stimmen im Wesentlichen mit den früheren von Rose, Trommsdorf, Laurent und Siewert überein, obwohl Duvernoy's Analysen um 1 pC. Kohlenstoff mehr angeben, als die von Laurent, während Rose und Trommsdorf gar nie Pimarsäure (d. h. die Säure aus Pinus maritima) analysirte.

Ich habe alle Untersuchungen mit Colophonium gemacht, Duvernoy mit französischem Galipot; ich fand Abietinsäure, und Duvernoy, wie man jetzt weifs, accreditirte die Pimarsäure als $C_{20}H_{30}O_2$. Aber vom Colophonium auf Galipot zu schliefsen, das geht wohl nicht an, wenn auch die Stammpflanzen in eine Familie gehören. Dafs dieser Schlufs grundfalsch ist, dafür findet J. Duvernoy in seiner eigenen Abhandlung eine Angabe, denn der Schmelzpunkt seiner Säure aus Galipot (Pimarsäure) wird zu 149° C. angegeben, jener der aus Colophonium von ihm dargestellten Säure (Abietinsäure) zu 129° C. Letzteres ist der Schmelzpunkt, den auch

ich fand, und der in Gmelin's Handbuch VII, 3. Abth., S. 1997 übergegangen ist.

Daraus möge Herr Duvernoy ersehen, dafs es keinen Sinn hat, wenn er zu Ende seiner Mittheilung sagt: „Diese Thatsachen stehen im directen Widerspruch mit den Angaben Maly's, dafs in dem Harz der Coniferen eine einzige von ihm Abietinsäure genannte Säure enthalten ist."

Der Widerspruch liegt wohl im Material, und es scheint nunmehr allerdings, dafs die Coniferen verschiedene Harzsäuren zu produciren im Stande sind.

Sollte aber in obigem Satze, was nicht recht klar erscheint, der Angriff der Zusammensetzung der Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ gelten, so wird derselbe wohl zurückgenommen werden müssen; denn abgesehen von meinen zahlreichen Analysen der Abietinsäure und ihrer Salze, liegen noch spätere bestätigende Analysen von Kraut (Gmelin's Handbuch VII, 3. Abth., S. 1997 und 1999) vor, welche mit meinen so wie mit der Berechnung für $C_{44}H_{64}O_5$ (aber durchaus nicht mit $C_{20}H_{30}O_2$) übereinstimmen:

$C_{44}H_{64}O_5$ Abietinsäure	Maly (Mittel)	Kraut
78,57	78,54	78,37
9,52	9,65	6,68
11,99	11,81	11,95

Ebenso stimmt die Zusammensetzung des sauren Magnesiumsalzes:

Rechnung für $C_{44}H_{63}MgO_5$		Maly	Kraut
Mg	1,75	1,56	1,62.

Letztere Zahlen wären bei einer einbasischen Säure von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ ganz unmöglich.

Kraut's Analysen sind in Gmelin (a. a. O.) angeführt, wären daher leicht zu finden gewesen. Sie beziehen sich

nach einer Privatmittheilung Kraut's auf Abietinsäure-Präparate, die aus (in England) destillirtem Colophonium nach meiner Vorschrift dargestellt wurden. Eine mir von dem genannten Forscher übersendete Probe Abietinsäure stimmte in ihren Eigenschaften mit meiner überein.

Olmütz, den 25. December 1868.

Ueber die Producte der trockenen Destillation der sulfobenzolsauren Salze;

von *J. Stenhouse* *).

Zweite Mittheilung.

In einer ersten Mittheilung **) beschrieb ich die Darstellung des sulfobenzolsauren Natriums und die Producte, welche es bei der trockenen Destillation in einer kupfernen Retorte giebt. Diese waren hauptsächlich Phenylsulfid und eine krystallinische Substanz, welche in allzugeringer Menge erhalten wurde, als dafs ich sie in genügender Weise hätte untersuchen können. Da ich diese Producte in gröfseren Mengen zu erhalten wünschte, so führte ich die Operation statt in kleinen kupfernen Retorten, welche rasch zerstört werden, in ziemlich grofsen gufseisernen Retorten aus, die in einem Gasofen erhitzt wurden und für welche ich fand, dafs sie selbst nach einer grofsen Zahl von Destillationen nicht bemerklich angegriffen waren. Die Menge Natriumsalz, welche bei jeder Destillation zersetzt wurde, betrug etwa 200 Grm.

---

*) Aus den Proceedings of the London Royal Society XVII, 62 mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXL, 284.

Die auf diese Art erhaltenen öligen Producte wurden nach dem Abscheiden von der überschwimmenden wässerigen Schichte in eine kupferne Retorte gebracht, in deren Hals eine umgebogene Glasröhre eingekittet war, und aus derselben umdestillirt; die Retorte wurde gegen das Ende der Operation bis zum Rothglühen erhitzt. Auf diese Art wurde eine beträchtliche Menge von Verunreinigungen beseitigt. Das hellgelb gefärbte Oel wurde dann in einer gläsernen Retorte rectificirt. Es begann bei 80° C. zu sieden; der Siedepunkt stieg rasch auf 165° C., und zwischen dieser Temperatur und 180° ging etwa ein Viertheil der Flüssigkeit über. Dann stieg der Siedepunkt wiederum rasch auf 290°, und bei 290 bis 300° destillirte eine grofse Menge nahezu reinen Phenylsulfids über. Die kleine Menge dunkelgefärbten Rückstandes in der Retorte wurde in ein Becherglas gegossen, wo sie bei dem Erkalten durch die Ausscheidung der früher*) erwähnten krystallinischen Substanz halbfest wurde.

Phenylmercaptan. — Die zwischen 165 und 180° C. siedende Portion gab bei wiederholter Rectification eine constant bei 172°,5 siedende Flüssigkeit. Diese ergab bei der Analyse eine der Formel C_6H_6S entsprechende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_6	72	65,45	65,33
H_6	6	5,45	5,51
S	32	29,10	—
	110	100,00.	

Die hier erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut zu der Formel des *Phenylmercaptans*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S$. Im reinen Zustand ist dasselbe farblos, von aromatischem aber etwas lauch-

*) Diese Annalen CXL, 288.

artigem, indessen in keiner Weise unangenehmem Geruch. Es besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen und siedet bei 172,5° C. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Es ist leicht oxydirbar, und giebt hierbei Phenylbisulfid. Dieſs tritt selbst dann ein, wenn es in unvollkommen verschlossenen Gefäſsen der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist.

Vogt*) hat ein durch Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf die der Sulfobenzolsäure entsprechende Chlorverbindung $C_6H_5ClSO_2$ erhaltenes Oel beschrieben und es als *Benzylmercaptan* C_6H_6S benannt. Er sagt, dafs es bei nahezu 165° C. siedet und einen sehr intensiven widerlichen Geruch besitzt.

Otto**) erhielt durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf Sulfophenylenäthylen $\left.\begin{matrix}C_6H_4SO_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}$ Phenylmercaptan, von welchem er zeigte, dafs es mit Vogt's Benzylmercaptan identisch ist, aber der Siedepunkt lag bei 170° bis 173°.

Aus der von Vogt und von Otto gegebenen Beschreibung geht mit Bestimmtheit hervor, dafs das durch trockene Destillation des sulfobenzolsauren Natriums in einer eisernen Retorte erhaltene Phenylmercaptan mit den Präparaten jener Chemiker identisch ist, und dafs der von Vogt dieser Verbindung zugeschriebene unangenehme Geruch auf einer geringen Menge einer vorhandenen Verunreinigung beruhte, die wahrscheinlich in dem zur Darstellung des Sulfobenzolsäure-Chlorids angewendeten Phosphorchlorid ihren Ursprung hatte.

Blei-Verbindung des Phenylmercaptans. — Auf Zusatz von essigsaurem Blei zu einer alkoholischen Lösung des Mer-

*) Diese Annalen CXIX, 144.

**) Daselbst CXLIII, 211.

captans entstand ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Bei dem Erhitzen schmolz derselbe, und bei höherer Temperatur wurde er zersetzt.

Die *Kupfer-Verbindung* wurde in ähnlicher Weise dargestellt, unter Anwendung von essigsaurem Kupfer an der Stelle von essigsaurem Blei. Feucht der Luft ausgesetzt wurde sie oxydirt, unter Bildung von Kupferoxyd und Phenylbisulfid, C_6H_5S, welches ausgezogen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Die Verbindungen mit Quecksilber, Quecksilberchlorid und Silber sind identisch mit den von Vogt beschriebenen.

Zersetzung der Blei-Verbindung des Phenylmercaptans. — Wird diese Verbindung im trockenen Zustande über 280° C. erhitzt, so erleidet sie Zersetzung, und ein Oel destillirt über, während Schwefelblei in der Retorte zurückbleibt. Dieses Oel siedet constant bei 292,5° C., und stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem *Phenylsulfid* überein. Durch Oxydation lieferte es eine, in schiefen Prismen krystallisirende Substanz, deren Identität mit Sulfobenzolen festgestellt wurde. Die Einwirkung der Hitze auf die Blei-Verbindung des Phenylmercaptans wird also ausgedrückt durch die Gleichung:

$$2\,\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Pb\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + Pb_2S.$$

Diese Zersetzung ist namentlich in so fern interessant, als sie beweist, dafs der durch trockene Destillation der sulfobenzolsauren Salze erhaltene Körper das wahre Phenylsulfid ist.

Phenylbisulfid. — Als das reine Phenylmercaptan mit etwa einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt wurde, nahm die letztere eine schmutzig-purpurrothe Färbung an, und nach einiger Zeit, während welcher manchmal umgeschüttelt wurde, erwärmte sich die Flüssigkeit und gab sie schweflige Säure aus. Nach dem Erkalten erstarrte

die obere Schichte zu einer Krystallmasse, welche nach der Trennung von der Säure mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt eine weifse krystallinische Substanz gab. Die letztere ergab nach dem Trocknen im leeren Raume die Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_6	72	66,05	65,98
H_5	5	4,59	4,80
S	32	29,36	—
	109	100,00.	

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel des *Phenylbisulfids*, C_6H_5S. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; er schmilzt bei 61° C. (Vogt*) giebt 60° als den Schmelzpunkt seines Benzylbisulfids an). Durch die Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, oder besser durch Digeriren mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor, wird er wieder zu Phenylmercaptan umgewandelt.

Da bei der Zersetzung des sulfobenzolsauren Natriums in einer kupfernen Retorte nur Spuren von Phenylmercaptan erhalten wurden, während bei Anwendung einer eisernen Retorte ein beträchtlicher Theil des Destillates aus Phenylmercaptan bestand, so stellte ich einige Versuche an um zu sehen, ob diese Verschiedenheit der Resultate auf dem Kupfer beruhe. Dafs diefs allerdings der Fall ist, ergab sich bei der Destillation eines Gemenges von sulfobenzolsaurem Natrium mit Kupferspänen in einer eisernen Retorte, wo die Menge des Mercaptans im Verhältnifs zu der des Sulfids nur klein war und die Oberfläche des Kupfers zu Schwefelkupfer umgewandelt wurde. Granulirtes Zink ergab ein ähnliches Resultat.

*) Diese Annalen CXIX, 149.

Phenylensulfid. — Der dunkelgefärbte Rückstand in der Retorte, welcher bei 300° noch nicht überging, wurde in einer kupfernen Retorte, in welche eine gebogene Glasröhre eingekittet war, destillirt. Das orangefarbene Destillat schied nach mehrtägigem Stehen eine beträchtliche Menge grofser durchsichtiger Tafeln aus. Diese wurden durch Abtropfenlassen und durch Pressen zwischen Fliefspapier von anhängendem Oel möglichst befreit. Die theilweise gereinigten Krystalle wurden zur Entfernung des Phenylbisulfids und anderer Verunreinigungen mit heifsem Weingeist ausgezogen, und nun aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist wurden sie dann ganz rein erhalten. Die Krystalle ergaben die folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden	
C_6	72	66,67	66,45	66,53
H_4	4	3,70	3,93	3,82
S	32	29,63	29,71	
	108	100,00.		

Die Analysen dieser Substanz entsprechen der Formel des *Phenylensulfids*, C_6H_4S. Diese Verbindung krystallisirt in langen glänzenden Prismen, welche ganz durchsichtig und farblos sind. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (etwa 400 Th. desselben), löslicher in heifsem. Sie ist weit löslicher in Benzol und in Schwefelkohlenstoff, und kann aus dem letzteren Lösungsmittel in schönen Krystallen erhalten werden, welche manchmal $^1/_2$ Zoll und darüber lang sind. Sie schmilzt bei 159° C. und erstarrt bei 153°. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer prächtig purpurfarbigen Flüssigkeit, welche bei beträchtlicher Verdünnung mit der concentrirten Säure roth mit einem Stich ins Purpurfarbige aussieht. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung und ein krystallinischer Niederschlag scheidet sich aus, welcher unverändertes Phenylensulfid zu sein scheint. Concentrirte

Salpetersäure wirkt auf die Verbindung ein, unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung einer krystallinischen Substanz, welche vermuthlich ein Nitro-Substitutionsproduct ist. Mit der Untersuchung dieser Substanz bin ich beschäftigt.

Phenylensulfobromid. — Wenn Krystalle des Phenylensulfids der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt werden, so verbinden sie sich unter Schwarzfärbung mit dem Brom zu Phenylensulfobromid. Die beste Methode, diese Verbindung rein zu erhalten, ist jedoch, vollkommen wasserfreies Brom in schwachem Ueberschusse zu einer kalten gesättigten Lösung von Phenylensulfid in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff zu setzen, wo die Verbindung sich in der Form kleiner schwarzer Prismen ausscheidet. Diese werden alsbald gesammelt, mit kaltem wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gewaschen, ausgepreſst, und von Schwefelkohlenstoff in der Art befreit, dafs man sie unter den Recipienten einer Luftpumpe bringt, rasch auspumpt, die Luft wieder zutreten läfst und diefs mehreremal wiederholt. Durch Behandlung einer abgewogenen Menge dieser Verbindung mit einer reinen Lösung von schwefliger Säure, so dafs das Brom zu Bromwasserstoffsäure umgewandelt wurde, und Bestimmung des Broms durch Ausfällen mittelst Silberlösung wurden in ihr 59,81 pC. Brom gefunden. Nach der Formel $C_6H_4SBr_2$ berechnen sich 59,70 pC. Brom. Diese Substanz ist somit der von Crafts *) entdeckten correspondirenden Aethylen-Verbindung analog.

Das Phenylensulfobromid krystallisirt in schwarzen Prismen, welche ihren Bromgehalt bei dem Aussetzen an trockene Luft langsam abgeben und durch Feuchtigkeit rasch unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure zersetzt werden. Sie sind ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff und Vierfach-Chlorkohlenstoff.

*) Diese Annalen CXXIV, 113.

Phenylunterschweflige Säure. — Unter den Reactionen, welche das Phenylsulfid mit verschiedenen Agentien gab *), bot die mit Schwefelsäure ein besonderes Interesse. Als reines Phenylsulfid mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde, nahm das Oel zuerst eine schön rothe Farbe an, und bei stärkerer Erwärmung wurde es purpurfarbig, und dann löste es sich, unter Entwickelung von Spuren von schwefliger Säure, auf. Das so resultirende Product war in der Kälte halbflüssig und absorbirte allmälig Feuchtigkeit aus der Luft, wobei es zu einem halbfesten krystallinischen Taige wurde. Dieser wurde in einer grofsen Menge siedenden Wassers gelöst, die Flüssigkeit mit *reinem* kohlensaurem Baryum neutralisirt, von dem unlöslichen schwefelsauren Salz abfiltrirt, und die Lösung des phenylunterschwefligsauren Baryums bis zur Bildung eines Krystallhäutchens an der Oberfläche derselben eingedampft, und dann erkalten gelassen. Die nun sich bildenden Krusten bestehen aus mikroscopischen Krystallen. Diese wurden nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

	berechnet		gefunden	
C_6	72	26,13	26,61	
H_7	7	2,54	2,61	
Ba	68,5	24,85	24,56	24,82
S_2	64	23,24	—	
O_4	64	23,24	—	
	275,5	100,00.		

Diese Analysen stimmen ziemlich gut mit der Formel $C_6H_5BaS_2O_3$, H_2O, und ich schlage vor, diese Verbindung phenylunterschwefligsaures Baryum zu nennen. Ich habe noch das Kupfersalz dargestellt, welches auch krystallinische

*) Diese Annalen CXL, 289.

Krusten bildet; aber weder das Calcium- noch das Natrium-Salz krystallisirt so gut wie das Baryumsalz.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs das Aethyl- und das Methylsulfid u. a. bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entsprechende Verbindungen bilden würde.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne die wesentliche Hülfeleistung anzuerkennen, welche ich meinem Assistenten Herrn C. E. Groves für die Ausführung der hier mitgetheilten Untersuchung verdanke.

Eine Bemerkung zu Kraut's dritter Mittheilung über das Atropin;

von *W. Lossen.*

Im Eingang seiner dritten Mittheilung über das Atropin (diese Annal. CXLVIII, 236) giebt Kraut eine Uebersicht über die von ihm selbst und von mir veröffentlichten Untersuchungen dieses Alkaloïds, aus welcher er folgert, „Dr. Lossen konnte bei seiner Arbeit die von mir gewonnenen Erfahrungen benutzen, während mir erst bei Abfassung der zweiten Mittheilung seine vorläufigen Angaben und nur diese vorlagen.“ — Es ist nicht wohl möglich, aus einer nur die Zeitfolge der erschienenen Arbeiten berücksichtigenden Zusammenstellung ein Urtheil zu gewinnen über den Antheil, den jeder von uns an der Erkenntnifs der Atropinabkömmlinge hat; ich glaube deshalb erwarten zu dürfen, dafs Jeder, der sich ein solches Urtheil bilden will, dasselbe aus dem Inhalt der beiderseitigen Arbeiten schöpfe, welchen ich hier nicht eingehend wiederholen kann. Nur auf Eins möchte ich auf-

merksam machen: meine einzige ausführlichere Arbeit über das Atropin (diese Annalen CXXXVIII, 230) handelt von den drei Säuren: Tropasäure, Atropasäure und Isatropasäure. Die Existenz und die Zusammensetzung dieser Säuren habe ich aber bereits klar ausgesprochen in meiner Arbeit über das Conaïn (diese Annalen CXXXIII, 370), welche zwar zwei Monate nach Kraut's zweiter Mittheilung über das Atropin (diese Annalen CXXXIII, 87) erschienen, deshalb aber doch vor dem Erscheinen dieser Mittheilung niedergeschrieben ist. Letztere erschien im Januar 1865; meine Arbeit trägt das Datum des 20. November 1864, an welchem sie abgeschlossen und an die Redaction der Annalen eingesandt wurde.

Tadelnde Bemerkungen zu Kraut's Arbeit, wenn man darunter persönlich verletzende Bemerkungen versteht, habe ich keineswegs beabsichtigt; Bemerkungen, die Kraut's Angaben berichtigten, waren in meiner letzten Arbeit (diese Annalen CXXXVIII, 230) nicht zu umgehen. Im Gegensatz dazu, daſs Kraut auch meine Angaben berichtigen zu können glaubt, suche ich im thatsächlichen Theil seiner neuesten Arbeit vergebens nach einer Widerlegung irgend einer meiner Behauptungen.

Creuznach, den 7. Januar 1869.

Ausgegeben am 8. Februar 1869.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXLIX. Bandes drittes Heft.

Constitution der Phenakonsäure und Ueberführung von Benzol in Weinsäure;

von *L. Carius.*

(Hierzu Tafel I.)

Von den beiden Verbindungen, Trichlorphenomalsäure und Phenakonsäure, welche ich in einer früheren Abhandlung beschrieb *), ist die erstere das directe Product der Einwirkung von Chlorigsäurehydrat auf Benzol, nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + (ClHO_2)_3 = \underset{\text{Trichlorphenomalsäure.}}{C_6H_7Cl_3O_5} + OH_2$$

Die letztere dagegen entsteht aus dieser chlorhaltigen Säure durch Metalloxyden:

$$C_6H_7Cl_3O_5 + OH_2 = \underset{\text{Phenakonsäure.}}{C_6H_6O_6} + (ClH)_3$$

Die Trichlorphenomalsäure ist aufserordentlich geneigt, ihren Chlorgehalt abzugeben, und eignete sich dadurch zunächst weniger zu weiteren Untersuchungen; von der Phenakonsäure hatte ich dagegen schon früher festgestellt, dafs sie, wenn ihre Moleculargröfse aus ihrer Entstehung abgeleitet wurde, eine gut characterisirte dreibasische Säure sei,

*) Diese Annalen CXLII, 129.

die dann weiter als Tricarbonsäure, $(CO)_3C_3H_3 . O_3 . H_3$, aufgefafst werden kann. — Ehe ich nun in der Untersuchung weiter ging, hielt ich für wünschenswerth, die Molecular-gröfse der Phenakonsäure und damit auch der Trichlorphenomalsäure auf physikalischem Wege sicher zu stellen. Ich habe daher den Aethyläther und das Chlorid näher untersucht.

Phenakonsaures Aethyl läfst sich leicht in einer der für solchen Zweck bekannten Weisen darstellen. Ich habe es jetzt durch Zersetzung des Chlorides mit Aethylalkohol erhalten. Das Chlorid zersetzt sich bei allmäligem Eintragen in überschüssigen Alkohol unter beträchtlicher Erwärmung sofort mit demselben; aus dem Producte wurde im Wasserbade der überschüssige Alkohol abdestillirt, der rückständige Aether gewaschen, getrocknet und destillirt. — Der Aether ist eine farblose, nicht sehr dünnflüssige, schwach riechende Flüssigkeit, in Wasser fast unlöslich und von erheblich gröfserem spec. Gew.; sein Siedepunkt liegt bei 225° C. Durch Alkalien wird er leicht zersetzt, indem phenakonsaures Salz entsteht. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden analytischen Resultaten:

6,2624 Grm. Substanz gaben 0,5358 Kohlensäure und 0,1700 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)_3O_6$
Kohlenstoff	55,69	55,82
Wasserstoff	7,20	6,98
Sauerstoff	—	37,20
		100,00.

Ich habe den Aether der Phenakonsäure nicht zur Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes benutzt, da sein Siedepunkt zu hoch liegt, um mit Hülfe der Methode von Gay-Lussac genaue Resultate erhalten zu können. Weit besser eignet sich für diesen Zweck das

Chlorid der Phenakonsäure. — Phosphorsuperchlorid wirkt beim Mengen mit Phenakonsäure schon in der Kälte leicht ein;

die Masse wird unter Entwickelung von Chlorwasserstoff flüssig und das Product ist ein Gemenge von dem Chloride $C_6H_3O_3Cl_3$ und Phosphoroxychlorid. Dabei wirken auch bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Phosphorsuperchlorid (der doppelten Menge) und Destillation desselben mit den Producten immer nur 3 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. $C_6H_6O_6$ ein, nach der Gleichung :

$$C_6H_6O_6 + (PCl_5)_3 = C_6H_3O_3Cl_3 + (PCl_3O)_3 + (ClH)_3.$$

Da das Verhalten der Phenakonsäure gegen Phosphorsuperchlorid zur Beurtheilung der Constitution derselben jedenfalls von grofser Wichtigkeit erschien, so habe ich noch versucht, ob das wie beschrieben erhaltene und vom Phosphoroxychlorid getrennte Chlorid beim Erhitzen mit Phosphorsuperchlorid im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° verändert würde. Nach dem Erhitzen des Rohres war das Chlorid unverändert, liefs sich durch Destillation von dem nicht schon beim Erkalten herauskrystallisirten Phosphorsuperchloride trennen und verhielt sich gegen Wasser ebenso, wie das nicht dieser Behandlung unterworfen gewesene Chlorid. Es folgt daraus, dafs die Phenakonsäure nur dreimal die Elemente HO enthält und durch Chlor ersetzen läfst, so dafs sie auch darnach als Tricarbonsäure erscheint.

Das durch Destillation von dem Phosphoroxychloride getrennte Chlorid wurde zu sicherer Befreiung von Phosphorsuperchlorid über etwas Phenakonsäure destillirt und durch nochmalige Destillation völlig rein erhalten. Es stellt eine farblose dünne Flüssigkeit dar, von scharfem Geruche, raucht schwach an der Luft, und zersetzt sich mit Wasser, worin es erst in schweren Oeltropfen untersinkt, rasch nach der Gleichung :

$$C_6H_3O_3Cl_3 + (OH_2)_3 = C_6H_6O_6 + (ClH)_3.$$

Die daraus wiedergewonnene Phenakonsäure zeigte dieselben Eigenschaften, wie die ursprüngliche.

Die Bestimmung des Chlors wurde bei 1) wie gewöhnlich durch Oxydation im geschlossenen Rohre, bei 2) durch Zersetzung mit Wasser allein (im geschlossenen Rohre, um Verlust zu vermeiden) ausgeführt; bei 2) wurde aufserdem die Menge der wiedergebildeten Phenakonsäure indirect bestimmt durch Neutralisation der sauren Lösung mit Baryumhydrat, Entfernung des Ueberschusses durch Kohlensäure und Fällung des gelösten Baryums durch Schwefelsäure.

	Angewandt	Chlorsilber	Silber	Schwefels. Baryum
1)	0,2982	0,5508	0,0056	—
2)	0,2564	0,4765	0,0025	0,7836

	Gefunden		Berechnet für
	1)	2)	$C_6H_3O_3Cl_3$
Chlor	46,31	46,30	46,40 pC.

Für das vorausgesetzte Verhältnifs $C_6H_3O_3Cl_3$: $(\overset{''}{S}BaO_4)_3$ hätten bei 2) ferner die 0,2564 Grm. Substanz 0,7807 schwefelsaures Baryum geben müssen.

Das Chlorid läfst sich als Dampf auf eine Temperatur von 250° ohne Veränderung erhitzen; wenig darüber bekleidete sich das Rohr mit einer dünnen kohligen Haut. — Die Bestimmung des spec. Gew. des Gases wurde nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführt *). Um dabei möglichst die nachtheilige Wirkung von dem Quecksilber anhaftendem Wasser auszuschliefsen, war das Quecksilber im Gefäfse wie im Beobachtungsrohr ausgekocht. Da, wie erwähnt, das Chlorid als Dampf gegen 260° zersetzt wird, so durfte die Temperatur nur bis 207° und bei einer zweiten Beobachtung bis 227° gesteigert werden, und es wurde ferner nach vollendetem Versuche bei der Abkühlung Quecksilber nachgegossen, um zu entscheiden, ob das Chlorid unzersetzt geblieben sei; dabei blieb nach dem Erkalten das Chlorid un-

*) Unter Anwendung eines von mir für solchen Zweck seit längerer Zeit benutzten Luftbades.

verändert ohne bemerkbare Mengen eines Gases oder einer anderen Substanz zurück. — Die Resultate sind :

	Angewandte Substanz	Ablesung	Vol.	bei 0° C.	Barom.	bei 0° C.
1)	0,2249 Grm.	442,3 239,0	57,573 CC.	207,0	0,7468	22,2
2)	0,2249 Grm.	442,3 254,0	61,174 CC.	227,0	0,7468	22,2

	Spec. Gewicht des Gases gefunden	berechnet für $C_6H_3O_3Cl_3$
1)	7,667	7,952
2)	7,553	—

Die Abweichung von der Berechnung glaube ich besonders durch die Schwierigkeit, die letzte Spur Wasser fern zu halten, erklären zu können; sie ist aber viel zu klein, um den Schlufs auf die Moleculargröfse des Chlorides irgend in Frage zu stellen. 2 Vol. des Gases wogen 15,904 oder 229,5 = $C_6H_3O_3Cl_3$, und ebenso ist das Molecul der Phenakonsäure danach = $C_6H_6O_6$ und das der Trichlorphenomalsäure = $C_6H_7Cl_3O_5$, wie sich diese aus der Entstehung dieser Körper und aus der Salz- und Aetherbildung der Phenakonsäure ergaben.

Phenakonsäure und Jodwasserstoff.

Von besonderem Interesse erschien es zunächst, das Verhalten der Phenakonsäure gegen Reductionsmittel kennen zu lernen; indem vorauszusetzen war, dafs, wenn dieselbe noch in directer Beziehung zum Benzol stehe, dieses selbst, oder doch demselben noch nahe stehende Derivate erhalten würden, dafs dagegen, wenn die aus den bisherigen Versuchen folgende Auffassung der Phenakonsäure als Tricarbonsäure richtig wäre, ganz andere Körper, wahrscheinlich zunächst Säuren, die zur Gruppe der Fruchtsäuren in Beziehung stehen, gebildet würden. Der Versuch hat *Letzteres bestätigt.*

Phenakonsäure wird von Natriumamalgam oder verdünnter Jodwasserstoffsäure sehr schwer, von einer solchen von 50 pC. Gehalt dagegen beim Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohre sehr leicht verändert. Die stattfindende Reaction ist überraschend einfach und bei reinen Substanzen *völlig* ohne Nebenproducte. Es scheidet sich reichlich Jod aus und nach Entfernung desselben und der überschüssigen Jodwasserstoffsäure durch Verdampfen mit Wasser erhält man durch blofses Umkrystallisiren eine Säure in farblosen Krystallen rein und als einziges Product. Diese Säure ist identisch mit gewöhnlicher *Bernsteinsäure*; die Identität wurde festgestellt durch Bestimmung der Löslichkeit, des Schmelzpunktes und der Zusammensetzung der freien Säure, sowie der Zusammensetzung des Baryum- und Blei-Salzes und Vergleichung der so characteristischen Krystallformen des Baryumsalzes und der freien Säure. Ich theile darüber Folgendes mit.

Die *Säure* schmilzt bei 180 bis 181°, entwickelt geschmolzen langsam Wasserdampfbläschen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

0,2680 Grm. Säure gaben bei der Analyse 0,3984 Kohlensäure und 0,1236 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_4$
Kohlenstoff	40,54	40,67
Wasserstoff	5,12	5,08
Sauerstoff	—	54,25
		100,00.

Das *Baryumsalz* bei 140° getrocknet gab folgendes Resultat:

0,3887 Grm. gaben 0,3550 schwefelsaures Baryum, entsprechend 53,71 pC. Baryum; die Formel $C_4H_4\overset{''}{B}aO_4$ verlangt 54,15 pC. Baryum.

Phenakonsäure liefert also bei Einwirkung von Jodwasserstoff als einziges Product Bernsteinsäure. Wie ich schon früher hervorgehoben und sich jetzt durch die sichere Bestimmung der

Moleculargröfse weiter ergiebt, ist die Phenakonsäure polymer mit Maleïn- oder Fumar-Säure. Dafs dieses Verhältnifs in der Natur der Säuren und nicht allein in ihrer Zusammensetzung vorliegt, wird nun durch die Eigenschaft der Phenakonsäure, unter denselben Umständen in Bernsteinsäure überzugehen wie Fumarsäure, zur vollen Gewifsheit; sowie sich daraus eine überaus einfache Beziehung der Constitution der Phenakonsäure zu der der Fumar- oder Maleïn-Säure ergiebt. Ob die Phenakonsäure auch ohne polymere Umlagerung Wasserstoff u. s. w. aufnehmen kann, wie die wahrscheinlich metamere Aconitsäure, kann ich bestimmt noch nicht sagen, glaube aber, dafs diefs obwohl unter beschränkteren Umständen, möglich ist. — In dem beschriebenen Versuche der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phenakonsäure findet polymere Umlagerung von 2 Mol. Phenakonsäure und Aufnahme von H_6 statt, unter Bildung von 3 Mol. Bernsteinsäure:

$$(C_5H_6O_6)_2 + H_6 = (C_4H_6O_4)_3.$$

Um diese Reaction aufser Zweifel zu stellen, habe ich einen quantitativen Versuch ausgeführt; 3,48 Grm. reine Phenakonsäure wurden mit reiner Jodwasserstoffsäure erhitzt, Jod und Jodwasserstoff durch mehrfaches Verdampfen mit Wasser entfernt und der bei 100° getrocknete fast ganz farblose Rückstand gewogen; er wog 3,25 Grm. und verhielt sich wie reine Bernsteinsäure, wovon der Theorie nach 3,54 Grm. hätten erhalten werden sollen.

Ich habe früher gezeigt, dafs auch die Trichlorphenomalsäure bei *energischer* Einwirkung von Reductionsmitteln Bernsteinsäure, obgleich neben anderen Producten, bildet. Die leichte Ueberführbarkeit derselben in Phenakonsäure und letzterer in Bernsteinsäure läfst mich vermuthen, dafs bei dieser Reaction die Trichlorphenomalsäure erst in Phenakonsäure und diese dann in Bernsteinsäure verwandelt wird. Ich habe daher versucht, ob Trichlorphenomalsäure durch Er-

hitzen mit Wasser allein ebenfalls Phenakonsäure bilden könnte. Der Versuch hat gezeigt, dafs so schon bei 100° langsam Chlorwasserstoff gebildet wird, zugleich entstehen aber complicirte, zum Theil theerartige Zersetzungsproducte und im geschlossenen Rohre bei 110 bis 150° reichlich Kohlensäure. Als Endproduct der Reaction entsteht eine der Phenakonsäure ähnliche Säure, die ich aber bisher nicht von einer chlorhaltigen Substanz befreien konnte.

Phenakonsäure und Brom.

Nachdem die im Vorigen beschriebene Reaction festgestellt war, erschien es wahrscheinlich, dafs Brom ähnlich dem Wasserstoff sich an die polymer veränderte Phenakonsäure anlagern und so Dibrombernsteinsäure erzeugen würde. Der Versuch hat diefs *nicht* vollständig bestätigt. — Brom wirkt unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber schon gegen 100° sehr leicht auf Phenakonsäure ein und die zuerst eintretende Reaction ist wahrscheinlich immer eine völlig einfache, unter Bildung von Brommaleïnsäure und Bromwasserstoff, obgleich es nicht sehr leicht war, diefs zu bestätigen.

Im Verlaufe der Versuche fand ich, dafs um die Reaction möglichst einfach stattfinden zu lassen, wenigstens die 20 fache Menge der Phenakonsäure an Wasser angewandt werden mufs. Erhitzt man dann Phenakonsäure und Brom im Verhältnifs $(C_6H_6O_6)_2 : Br_6$ in sorgfältig hergerichteten Röhren langsam, und um die Auflösung der Phenakonsäure zu befördern unter öfterem Bewegen auf etwa 100°, so ist in kaum $^1/_2$ Stunde alle Phenakonsäure verändert und eine *farblose* Lösung entstanden. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entweicht reichlich Kohlensäure; die rückständige Lösung enthält neben Bromwasserstoff *zwei Modificationen* der *Monobrommaleïnsäure*, in sehr kleinen Mengen eine *leicht*

lösliche *Dibrombernsteinsäure* und Spuren einer Säure, die vielleicht dieselbe Paraweinsäure ist, die ich unten beschreiben werde. — Die Bromwasserstoffsäure läfst sich durch Abdampfen mit Wasser nicht entfernen, ohne dafs dabei ein sehr erheblicher Verlust an Brommaleïnsäure stattfindet, welche dabei reichlich mit verdampft; ferner würde sich auf diesem Wege nicht entscheiden lassen, ob letztere directes Product der Reaction, oder erst durch Zersetzung von Dibrombernsteinsäure entstanden sei, da, wie Kekulé nachwies, die von ihm aus Maleïnsäure und Brom erhaltene und *Isodibrombernsteïnsäure* genannte *leicht* lösliche Säure beim Verdampfen ihrer Lösung in der Wärme leicht in Isobrommaleïnsäure und Bromwasserstoff zerfällt. Schüttelt man das Product mit Aether, so lösen sich darin leicht die Brommaleïnsäuren (und die zweite bromhaltige Säure); destillirt man den Aether ab und überläfst den dickflüssigen Rückstand dem Verdunsten über Schwefelsäure, so krystallisirt zuerst fast rein in Krystallrinden eine Modification der

Brommaleïnsäure, die durch Umkrystallisiren in reichlicher Menge rein erhalten wird *). — Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, krystallisirt aus Wasser beim Verdunsten über Schwefelsäure in ziemlich deutlich ausgebildeten monoklinoëdrischen Prismen mit Zuspitzung, *nicht nadelförmig*. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 165° gefunden; bei höherer Temperatur destillirt die Säure unter Bildung von Wasser und einem zuerst öligen, bald krystallinisch erstarrenden Anhydride.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab :

*) Zuweilen ist die Säure mit kleinen Mengen der leicht löslichen Dibrombernsteinsäure gemengt, die sich nicht davon trennen lassen, so dafs Nichts übrig blieb, als dieselbe durch Verwandlung des Ganzen in Baryumsalz zu zersetzen; s. u.

1. aus 0,2458 Grm. Substanz 0,2191 Kohlensäure und 0,0390 Wasser;
2. aus 0,3744 Substanz 0,3554 Bromsilber und 0,0028 Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3BrO_4$
Kohlenstoff	24,35	24,61
Wasserstoff	1,77	1,54
Brom	40,94	41,03
Sauerstoff	—	32,82
		100,00.

Die Säure liefert gut characterisirte Salze, die sehr beständig sind *).

Das *Baryumsalz*, dargestellt durch Neutralisation der Säure mit Baryumhydrat und Zusatz von Alkohol bis zur starken Trübung der Lösung, wird so oder durch Verdunsten seiner Lösung in zugespitzten Prismen meist zu Häufchen vereinigt, *nicht nadelförmig*, erhalten, die an trockener Luft verwittern. Es ist ziemlich löslich in Wasser.

0,2200 Grm. des krystallisirten lufttrockenen Salzes gaben 0,1019 Bromsilber und 0,0008 Silber und 0,1287 schwefelsaures Baryum.

	Gefunden	Berechnet für $C_4HBr\overset{''}{B}aO_4(OH_2)_4$
Brom	19,97	19,90 pC.
Baryum	34,40	34,08 pC.

Das *Bleisalz*, durch Fällung der freien Säure mit essigsaurem Blei in kleinem Ueberschusse erhalten, war amorph, flockig und wasserfrei.

0,2534 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,1940 schwefelsaures Blei, entsprechend 52,30 pC. Blei; die Formel $C_4HBr\overset{''}{P}bO_4$ verlangt 51,75 pC. Blei.

Das *Silbersalz* wird aus der Lösung der freien Säure durch salpetersaures Silber als krystallinischer Niederschlag allmälig abgeschieden. Es krystallisirt in kurzen rhombischen Prismen meist mit abgerundeten Ecken, die oft kreuzweise

*) Ueber die Zersetzung durch Kochen mit Baryumhydrat weiter unten.

verwachsen sind; es löst sich leicht und ohne Zersetzung in warmem Wasser, und erleidet in ammoniakalischer Lösung nur *sehr langsam beim Kochen* Zersetzung.

Man sieht, dafs diese Säure in ihren Eigenschaften nahezu vollständig mit der von Kekulé *) durch Zersetzung von Isodibrombernsteinsäure ($C_4H_4Br_2O_4 = BrH + C_4H_3BrO_4$) erhaltenen, und Isobrommaleïnsäure genannten Säure übereinstimmt. Ihren Schmelzpunkt fand ich 5° höher als Kekulé, der ihn zu „etwa 160°" angiebt. Ein erheblicherer Unterschied scheint in dem Verhalten der Silbersalze zu liegen, von dem Kekulé angiebt, dafs es sich „mit ausnehmender Leichtigkeit beim Kochen mit Wasser zersetze."

Die dicke Flüssigkeit, aus der die beschriebene Säure krystallisirt war, enthält noch eine derselben *gleich zusammengesetzte*, die durch Krystallisation ziemlich vollständig von der ersteren getrennt werden kann. Zur weiteren Reinigung kann dieselbe durch kalte Neutralisation in Baryumsalz verwandelt werden, aus dessen filtrirter Lösung Alkohol das Baryumsalz rein und krystallinisch abscheidet; die aus dem Baryumsalze wieder gewonnene Säure ist in Krystallform und Eigenschaften identisch mit der ursprünglichen. Ihre wässerige Lösung läfst sich ohne grofsen Verlust in der Wärme abdampfen; besser ist es aber, sie mit Aether auszuziehen und den Rückstand vom Abdestilliren des Aethers über Schwefelsäure zur Krystallisation zu bringen.

Die Säure krystallisirt in meist strahlig vereinigten, oft auch deutlich ausgebildeten *langen Prismen* und *Nadeln*, und ist dadurch sehr gut von der Benzol-Isobrommaleïnsäure unterschieden; sie ist noch leichter löslich in Wasser, als erstere, und zerfliefst in sehr feuchter Luft.

---

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 91.

Bei der Analyse gaben 0,2643 Grm. Säure (über Schwefelsäure getrocknet) 0,2522 Bromsilber und 0,0011 Silber, entsprechend 40,91 pC. Brom; die Formel $C_4H_3BrO_4$ verlangt 41,08 pC. Brom.

Den Schmelzpunkt der Säure habe ich nicht genau bestimmen können; bei dem ersten Erwärmen der über Schwefelsäure getrockneten Säure schmolz dieselbe gegen 120° und erstarrte bei etwa 115° strahlig-krystallinisch; durch wiederholtes Schmelzen sank der Schmelzpunkt bedeutend, und als die Säure in dem Versuchsröhrchen längere Zeit auf 120 bis 130° erhitzt wurde, entwickelte sich deutlich erkennbar Wasserdampf; die Zersetzung in Anhydrid und Wasser geht rasch gegen 150° vor sich, wo auch das gebildete Anhydrid in schönen *Nadeln sublimirt*. Das so erhaltene Anhydrid schmolz bei 108 bis 110°, löste sich in kaltem Wasser nicht, beim Erwärmen damit aber leicht, und die wieder entstandene Säure besafs dieselben Eigenschaften, wie die angewandte.

Das *Baryumsalz* der Säure krystallisirt aus Wasser in zu Häufchen gruppirten *Nadeln*, oder wird aus der Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol in breiten *Nadeln* abgeschieden. Es besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das Salz der zuerst beschriebenen Säure und verwittert auch an trockener Luft.

Bei der Analyse wurden erhalten: 1) aus 0,2220 Grm. des krystallisirten lufttrockenen Salzes 0,0388 Wasser (als Verlust bei 150°); 2) aus 0,3092 Grm. desselben 0,1430 Bromsilber und 0,0016 Silber und 0,1799 schwefelsaures Baryum.

	Gefunden	Berechnet für $C_4HBrBaO_4(OH_2)_4$
Brom	20,05	19,90 pC.
Baryum	34,21	34,08 „
Krystallwasser	17,48	17,91 „

Das *Silbersalz* scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung der freien Säure *rasch* krystalli-

nisch ab; es krystallisirt in feinen *Nadeln*, löst sich in heifsem Wasser leicht ohne alle Zersetzung, und bildet erst bei langem Kochen in ammoniakalischer Lösung etwas Bromsilber.

Diese zweite Säure $C_4H_3BrO_4$ ist, wie man sieht, bestimmt verschieden von der vorher beschriebenen. Sie stimmt in ihren Eigenschaften im Allgemeinen sehr überein mit der von Kekulé als *Monobrommaleïnsäure* beschriebenen Säure, die derselbe durch Zersetzung von Dibrombernsteinsäure mit Baryumhydrat erhielt *); so in Krystallform der Säure und der Salze und Beständigkeit des Silbersalzes. Den Schmelzpunkt aber fand Kekulé höher, zu 125 bis 126°, wofür aber vielleicht die leichte Zersetzbarkeit in Anhydrid und Wasser, die Kekulé ebenfalls bei etwa 150° beobachtete, die Erklärung giebt. Ein wirklicher Unterschied scheint aber in den Eigenschaften des Anhydrids zu liegen; das von mir erhaltene ist fest, krystallinisch und sublimirt in Nadeln, während Kekulé ein flüssiges, bei 212° siedendes Anhydrid erhielt. Da ich des gröfsten Theiles meiner Säure zu weiteren Versuchen bedurfte, so mufste ich leider die völlige Entscheidung dieses Gegenstandes aufschieben, und erwähne nur noch, dafs wie Kekulé auch ich es für höchst unwahrscheinlich halte, dafs eine dritte Isomerie *der Art*, wie sie zwischen Monobrommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure vorhanden zu sein scheint, vorkomme. Indessen beweisen die Zusammensetzung und das gleiche Verhalten gegen Reagentien, dafs die beiden von mir erhaltenen Säuren $C_4H_3BrO_4$ und isomer sind, und es liegt zunächst nur noch die Möglichkeit vor, dafs das von mir aus letzterer erhaltene Anhydrid noch nicht eigentlich dieses, sondern eine Zwischenstufe zwischen Anhydrid und Säure ist. — So lange ich die genannten Unterschiede dieser beiden Säuren von denen aus

*) Diese Annalen Supplementbd. I, 368.

Maleïnsäure und aus Bernsteinsäure erhaltenen noch nicht näher erklärt habe, will ich dieselben durch Vorsetzen des Wortes *Benzol-* unterscheiden.

Wie sich aus dem Folgenden ergiebt, war es nöthig, das Verhalten dieser beiden isomeren Säuren, $C_4H_3BrO_4$, gegen Baryumhydrat und gegen Reductionsmittel näher zu prüfen; die Säuren wurden jede gesondert darauf untersucht, verhalten sich aber so vollständig gleich, dafs ich die Resultate je auf beide bezüglich angeben kann.

Durch Jodwasserstoff werden die Säuren, wie schon Kekulé für die Monobrommaleïnsäure fand, sehr leicht in Bernsteinsäure verwandelt.

Baryumhydrat wirkt in verdünnter Lösung auch beim Kochen fast nicht auf die Säuren ein; bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Baryumhydrat in concentrirter Lösung findet aber bei mehrstündigem Kochen endlich vollständige Zersetzung statt. Scheidet man aus dem Producte das Baryum durch Schwefelsäure ab, und destillirt, so läfst sich im Destillate leicht *Essigsäure* nachweisen, deren Silbersalz ich daraus darstellte. Der Rückstand von dieser Destillation liefert durch Krystallisation reichliche Mengen von *Oxalsäure*. Bromwasserstoff, Essigsäure und Oxalsäure waren die einzigen nachweisbaren Producte einer Zersetzung, welche wohl durch folgende Gleichung wiedergegeben ist:

$$C_4H_3BrO_4 + (OH_2)_2 = BrH + C_2H_4O_2 + C_2H_2O_4.$$

Ich habe oben auch Dibrombernsteinsäure als Product der Einwirkung von Brom auf Phenakonsäure angeführt. Sie ist in dem Aetherauszuge in meist sehr kleinen Mengen enthalten, läfst sich aber bei diesen Versuchen nie isoliren, da sie eine leicht lösliche Modification, vielleicht Isodibrombernsteinsäure ist. Ihre Gegenwart in der noch nicht mit Baryt behandelten Benzol-Isobrommaleïnsäure habe ich daraus geschlossen, dafs letztere einen etwas höheren Bromgehalt

besafs, die Analyse gab 44,1 bis 44,5 pC., während $C_4H_3BrO_4$ 41,03 und $C_4H_4Br_2O_4$ 57,99 pC. verlangen, und dafs bei Behandlung derselben mit Baryumhydrat in verdünnter Lösung keine Benzol-Isobrommaleïnsäure neben etwas *Weinsäure* erhalten wird. Zur Nachweisung letzterer und Reindarstellung ersterer habe ich das Gemenge der erhaltenen Baryumsalze durch Alkohol vom Brombaryum getrennt, mit Schwefelsäure das Baryum genau ausgefällt, und aus der Lösung der freien Säuren die bromhaltige mit Aether ausgezogen; die rückständige wässerige saure Lösung gab, nachdem sie concentrirt war, mit Chlorcalcium eine krystallinische Fällung eines Calciumsalzes, welches in Krystallform und Zusammensetzung mit dem unten als *benzol-paraweinsaures* Calcium beschriebenen identisch war. — Ich mufs noch anführen, dafs die Weinsäure in diesem Versuche möglicherweise auch der Gegenwart von Monobromäpfelsäure ihre Entstehung verdankt, was aber wegen des gröfseren Bromgehalts der rohen Säure nicht wahrscheinlich ist.

Die wässerige, an Bromwasserstoff reiche Lösung, aus der durch Aether die drei bromhaltigen Säuren ausgezogen wurden, hinterläfst, wenn die Bromwasserstoffsäure durch Verdunsten mit Wasser entfernt ist, eine bromfreie amorphe saure Masse in für nähere Untersuchung zu kleiner Menge. Aus der Lösung dieser Säure scheidet Chlorcalcium nach kurzem Stehen ein Calciumsalz ab, welches unter dem Mikroscope ähnliche Krystallform zeigt, und sich aufserdem ähnlich verhält, wie das unten beschriebene weinsaure Calcium.

Die Resultate der Einwirkung von Brom auf Phenakonsäure sind andere als die im Vorhergehenden beschriebenen, wenn man bei den Versuchen weniger Wasser zusetzt. Ehe ich zur Feststellung der beschriebenen Reaction gelangte, stellte ich die Versuche unter Anwendung von 8 bis 10

Theilen Wasser auf 1 Theil Phenakonsäure an, wobei sich zeigte, dafs eine viel gröfsere Menge Brom zur völligen Veränderung der Phenakonsäure nöthig war.

Erwärmt man in sorgfältig hergerichteten zugeschmolzenen Röhren Phenakonsäure und Brom im Verhältnifs $C_6H_6O_6 + Br_6$ mit Wasser, dessen Menge dabei ziemlich gleichgültig ist, auf etwa 100°, so ist nach kurzer Zeit alles Brom verbraucht. In den Röhren ist ein sehr starker Druck von Kohlensäure; sie enthalten eine farblose wässerige Lösung und darunter eine nicht unerhebliche Menge, je ungefähr das gleiche Gewicht der angewandten Phenakonsäure, einer schwach gelblichen öligen Flüssigkeit. Letztere wurde nach dem Entweichen der Kohlensäure gesammelt, gewaschen, getrocknet und destillirt; sie zeigte sich identisch mit

Bromoform. — Die Flüssigkeit besitzt den eigenthümlichen Geruch des Bromoforms, ist sehr specifisch schwer, in Wasser nicht löslich; sie destillirt bei 150 bis 152° unter geringer Zersetzung; bei — 9° etwa krystallisirt sie in schönen blätterigen Massen. Mit concentrirter Kalilösung und einem Tropfen Alkohol trat rasch heftige Reaction unter Bildung von Bromkalium und mit blauer Flamme (Kohlenoxydgas) brennendem Gase ein. Diese Eigenschaften sind völlig die des Bromoforms, und ich habe mich aufserdem auf eine wie gewöhnlich ausgeführte Brombestimmung beschränkt.

0,5536 Grm. der Substanz gaben 1,2236 Bromsilber und 0,0026 Silber, entsprechend 94,41 Brom; die Formel $CHBr_3$ verlangt 94,86 pC. Brom *).

Die vom Bromoform befreite wässerige Lösung enthält mehrere Säuren. Schüttelt man die saure Lösung mit Aether,

*) Zuweilen ist dem Bromoform eine feste, schmelz- und sublimirbare Bromverbindung beigemengt, die sich gegen Kali ähnlich dem Bromoform verhält, aber ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas bildet; ich vermuthe, dafs sie C_2Br_4 oder C_2Br_2 ist.

so werden darin gelöst: zwei Modificationen der Dibrombernsteinsäure und meist in sehr kleinen Mengen die oben beschriebenen beiden Brommaleïnsäuren. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus dieser Lösung krystallisirt über Schwefelsäure ein Gemenge zweier Dibrombernsteinsäuren und Benzol-Isobrommaleïnsäure, welches leicht durch Krystallisation von der äufserst leicht löslichen

Benzol-Brommaleïnsäure getrennt werden kann. Diese letztere kann, wie oben beschrieben, durch Verwandlung in Baryumsalz rein erhalten werden, und zeigt dann dieselben Eigenschaften wie angegeben. — Das Gemenge der drei zuerst auskrystallisirten Säuren läfst sich durch Krystallisation aus Wasser trennen in zwei leicht und eine schwer lösliche Säure, welche letztere, so weit sich mit wenig Substanz entscheiden liefs, identisch ist mit der aus Bernsteinsäure entstehenden

Dibrombernsteinsäure. — Man erhält von dieser Säure, die sich doch wegen ihrer geringen Löslichkeit in kaltem Wasser leicht isoliren läfst, nur geringe Mengen. Die Säure krystallisirt aus Wasser in monoklinoëdrischen Prismen, die nach dem Trocknen undurchsichtig erscheinen. Beim Erhitzen im Röhrchen decrepitiren die Krystalle, besonders bei 160 bis 170°, wo schon eine Zersetzung unter Entwickelung von Bromwasserstoff beginnt, während auch bei 180° nicht Schmelzung eintritt. Das Verhalten der Säure gegen Baryumhydrat entsprach dem Befunde von Kekulé; es entstand Brombaryum, das Salz einer bromhaltigen Säure, und vielleicht Weinsäure, die nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Ich habe mich aufserdem auf eine Brombestimmung beschränken müssen, da die ganze Menge der erhaltenen reinen Säure nur wenig über 1 Grm. betrug.

0,4325 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,5814 Bromsilber und 0,0032 Silber, entsprechend 57,77 pC. Brom; die Formel $C_4H_4Br_2O_4$ verlangt 57,97 pC. Brom.

Das nach der Krystallisation der schwerlöslichen Dibrombernsteinsäure bleibende Gemenge läfst sich durch Krystallisation nicht trennen; aus dem Bromgehalte, dem Verhalten gegen Baryumhydrat und Anderem geht aber mit Sicherheit hervor, dafs es aus einer leicht löslichen *Dibrombernsteinsäure* und *Benzol-Isobrommaleïnsäure* besteht. Verdampft man die Lösung in der Wärme, so entweicht zuletzt reichlich Bromwasserstoff, und durch oft wiederholtes Eindampfen bei 100° erhielt ich endlich reine Benzol-Isobrommaleïnsäure, die dabei aber reichlich mit verdampfte. Ueber Schwefelsäure verdunstet liefert die Lösung gut ausgebildete monoklinoëdrische Tafeln und breite Prismen und darunter einzelne Krystalle von der Form der Benzol-Isobrommaleïnsäure. Der Bromgehalt solcher über Schwefelsäure getrockneter Gemenge wurde bei mehreren Versuchen von 53,4 bis 56,2 pC. gefunden. Erwärmt man das trockene Säuregemenge, so färbt es sich über 100° röthlich, schmilzt etwas unter 160°, und entwickelt schon bei 170° deutlich nachweisbar Bromwasserstoff. —Neutralisirt man die Lösung kalt mit Baryumhydrat und fällt mit Alkohol, so erhält man ein aus warzig gruppirten kurzen Nadeln bestehendes Baryumsalz, dessen Analyse ähnlich für eine gemengte Natur sprach, als die der freien Säure. Setzt man dabei einen Ueberschufs von Barytwasser zu, so bildet sich schon in der Kälte bald, rasch in gelinder Wärme Brombaryum, und durch Alkohol wird dann ein Gemenge von benzol-isobrommaleïnsaurem und weinsaurem Baryum gefällt. Diese Zersetzung geht überaus leicht vor sich, viel leichter, als bei der oben genannten schwerlöslichen Dibrombernsteinsäure.

Endlich mufs ich noch hervorheben, dafs in der wässerigen, an Bromwasserstoff reichen Flüssigkeit, der die oben genannten vier Säuren durch Aether entzogen wurden, eine bromfreie Säure enthalten ist; verdampft man die Lösung, so

bleibt eine fast farblose, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse ganz ähnlich, wie bei den Versuchen mit geringerer Menge Brom; auch giebt deren Lösung mit Chlorcalcium einen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der unter dem Mikroscope ähnliche Formen zeigt, wie das unten beschriebene weinsaure Calcium.

Die Producte der zuletzt beschriebenen Reaction sind danach: Kohlensäure, Bromwasserstoff, Bromoform, kleine Mengen der beiden oben beschriebenen Brommaleïnsäuren und der schwerlöslichen gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure, und als Hauptproduct eine isomere Modification der Dibrombernsteinsäure, die wesentlich mit der von Kekulé aus Maleïnsäure erhaltenen und Isodibrombernsteinsäure genannten leicht löslichen und leicht zersetzbaren Modification übereinzukommen scheint. Da aber die Identität dieser beiden Säuren noch nicht ganz festgestellt ist, und, wie ich unten zeigen werde, besonders in dem Verhalten der von mir erhaltenen Säure gegen Baryumhydrat ein Unterschied derselben zu liegen scheint, so will ich, bis die beabsichtigte weitere Vergleichung geschehen ist, diese Säure als *Benzol-Isodibrombernsteinsäure* unterscheiden.

Nach den mitgetheilten Resultaten lag die Vermuthung nahe, dafs die Dibrombernsteinsäuren secundäres Erzeugnifs einer Addition von Bromwasserstoff an zuerst entstandene Brommaleïnsäuren seien:

$$C_4H_3BrO_4 + BrH = C_4H_4Br_2O_4.$$

Ich habe daher versucht, ob die bei den Versuchen selbst gewonnene Benzol-Isobrommaleïnsäure unter ähnlichen Bedingungen, wie bei dem Versuche herrschten, sich mit Bromwasserstoff vereinigen könnte. Die Lösung der Säure wurde mit Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen gelassen, bei anderen Versuchen auf etwa 50° und bei anderen im geschlossenen Rohre einige Stunden auf

100° erhitzt. Die Concentration der Bromwasserstoffsäure war theils sehr gering, wie bei den Versuchen selbst, theils concentrirter bis zu rauchender Lösung. Bei *keinem* dieser Versuche gelang es, eine stattgehabte Bildung von Dibrombernsteinsäure sicher nachzuweisen.

Es bleibt daher nur noch die eine Erklärung der Reaction übrig, dafs bei Anwendung von überschüssigem Brom von der Phenakonsäure die Elemente $C_2H_2O_2$ abgetrennt und in Kohlensäure, Bromoform und Bromwasserstoff verwandelt, der Rest $C_4H_4O_4$ aber wie Maleïnsäure sich mit Br_2 zu Benzol-Isodibrombernsteinsäure, dem Hauptproduct der Reaction, vereinigt. Mit dieser Erklärung stimmt auch sehr gut die annähernd festgestellte Menge des gebildeten Bromoforms :

$$C_6H_6O_6 + Br_6 = C_4H_4Br_2O_4 + CO_2 + CHBr_3 + BrH.$$

Dafs bei dieser Reaction auch das Hydroxylderivat Weinsäure auftrete, wäre durch Mitwirkung der Elemente des Wassers wohl denkbar, konnte aber, wie oben angeführt, nicht sicher erwiesen werden.

Die Einwirkung von Brom in verdünnter Lösung auf Phenakonsäure kann dagegen auch als Substitutionserscheinung mit polymerer Umlagerung angesehen werden :

$$(C_6H_6O_6)_2 + Br_6 = (C_4H_3BrO_4)_2 + (BrH)_2.$$

Die Kohlensäure, die hier auch in weit geringerer Menge auftritt, würde nur Nebenproduct sein, und Bromoform entsteht nicht. — Beide Reactionen lassen sich natürlich auch noch anders erklären; ich mufs für jetzt aber die gegebene für die wahrscheinlichste Erklärung halten, und hoffe bei einem Versuche in sehr grofsem Mafsstabe dieselbe weiter bestätigen zu können.

Paraweinsäure aus Phenakonsäure (Benzol).

Die Art der Entstehung von Weinsäure aus Phenakonsäure ist oben schon angedeutet; sie beruht in letzter Instanz hauptsächlich, wenn nicht allein, auf einer der von Perkin u. Duppa und von Kekulé aufgefundenen Bildung von Weinsäure aus Dibrombernsteinsäure gleichen Reaction:

$$C_4H_4Br_2O_4 + (OH_2)_2 = C_4H_6O_6 + (BrH)_2.$$

Da aber die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure bei der beschriebenen Einwirkung von Brom auf Phenakonsäure immer nur fast spurweise auftritt, so mufs sie so gut wie allein aus der leicht löslichen *Benzol-Isodibrombernsteinsäure* entstehen, deren Identität mit Kekulé's Isodibrombernsteinsäure ich wahrscheinlich machte. Kekulé giebt an, dafs gewöhnliches dibrombernsteinsaures Baryum beim Kochen seiner Lösung neben brommaleïnsaurem Baryum „eine geringe Menge weinsaures Baryum" bilde *), und dafs die Isodibrombernsteinsäure eben so isobrommaleïnsaures Baryum bilde, indem er bei letzterer etwa entstehender Weinsäure gar nicht erwähnt; so dafs er dabei entweder gar keine, oder doch noch weniger Weinsäure erhalten hat, als aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. Dieser Umstand ist es auch besonders, welcher mir die Identität der von mir erhaltenen leicht löslichen Benzol-Isodibrombernsteinsäure mit Isodibrombernsteinsäure noch zweifelhaft macht. — Die reichlichste Ausbeute an Weinsäure habe ich erhalten, als ich die unter Anwendung von überschüssigem Brom erhaltene saure wässerige Lösung direct mit Barytwasser übersättigte und die alkalisch gehaltene Flüssigkeit kurze Zeit im Wasserbade erwärmte; nämlich abgesehen von der geringen Menge

*) Diese Annalen Supplementbd. I, 363.

Benzol-Brommaleïnsäure nahezu gleiche Gewichtsmengen Weinsäure wie Benzol-Isobrommaleïnsäure.

Zur weiteren Darstellung der Paraweinsäure ist es, da das weinsaure Baryum sich nur zum Theil aus der Flüssigkeit abscheidet, am Besten, die alkalische, noch warme Flüssigkeit mit Alkohol zu mischen, wobei die beiden Baryumsalze krystallinisch erhalten werden, und sich leicht durch Waschen mit Alkohol vom Brombaryum trennen lassen. Die aus diesen Baryumsalzen durch Abscheidung des Baryums erhaltenen Säuren werden durch Schütteln der Lösung mit Aether getrennt, worin sich die Benzol-Isobrommaleïnsäure leicht löst. Dampft man die rückständige wässerige Lösung auf ein kleines Volum ein, und läfst an trockener Luft stehen, so krystallisirt die Paraweinsäure, und es bleibt nur ein geringer unkrystallinischer Rückstand, der aber auch noch davon enthält. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Paraweinsäure rein in farblosen grofsen glänzenden Krystallen.

Das Interesse, welches sich an die Synthese der Paraweinsäure und hier besonders in Bezug auf den Ausgangspunkt, das Benzol, knüpft, veranlafste mich, die erhaltene Paraweinsäure näher zu untersuchen, und da einige Unterschiede derselben mit der aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure dargestellten vorliegen, wodurch sie sich der natürlichen Traubensäure nähert, so werde ich die Vergleichung demnächst noch an gröfseren Mengen vervollständigen.

Die aus Benzol erhaltene Paraweinsäure krystallisirt sehr leicht in stark glänzenden Prismen, die bei einiger Gröfse durch Vorherrschen der Flächen M tafelförmig, Fig. 3, oder doch breit säulenförmig, Fig. 1, erscheinen; durch rasche Krystallisation, oder durch Abscheidung aus concentrirter Lösung durch Alkohol, erhielt ich vorzüglich aus den Flächen M, R und als Endfläche p gebildete Prismen, Fig. 2.

Da die Krystallform dieser Säure ohne Zweifel ein wichtiger Character sein wird, und auch die der aus Bernsteinsäure erhaltenen Paraweinsäure noch nicht näher festgestellt ist, so habe ich zunächst die Krystalle der neuen Säure gemessen, und beabsichtige die Bernstein-Paraweinsäure derselben Untersuchung zu unterwerfen. Es gelingt ziemlich leicht, durch Umkrystallisiren Krystalle mit zahlreichen, gut und oft sogar allseitig ausgebildeten Flächen, besonders ähnlich Fig. 1 zu erhalten *). Diese zeigen bei gleicher Aufstellung, wie sie de la Provostaye **) für die Traubensäure gewählt hat, dieselben Flächen, wie letztere, nur dafs bei der Traubensäure noch 0 P und $,\breve{P}'\infty$ als Abstumpfung der Kanten von R : p fast nie fehlen, und gewöhnlich auch $,\bar{P},\infty$ vorkommt; Flächen, die hier nie sicher beobachtet werden konnten. Schon das Ansehen läfst die Krystalle sofort als dem *triklinoëdrischen* Systeme angehörig erkennen; wegen des fast steten Vorherrschens der Flächen M, Fig. 1, würde sich hier eine etwas andere Stellung der Krystalle empfehlen, da aber die Krystallform *völlig mit der der Traubensäure übereinstimmt*, so habe ich vorgezogen, die Krystalle eben so zu beurtheilen, wie von de la Provostaye für Traubensäure geschah; es ergiebt sich dann folgende Bezeichnung der Flächen :

$M = \infty,'P$

$R = \infty\breve{P}\infty$ $\quad p = {}'\breve{P},\infty$

$T = \infty P,'$ $\quad y = {}'\bar{P}'\infty$

$N = \infty\bar{P}\infty$

Es konnten an verschiedenen Individuen beinahe sämmtliche Kantenwinkel genau gemessen werden. Die Mittel der Messungen sind in der Zone der verticalen Prismenflächen :

*) Die Flächen R sind gewöhnlich gestreift, parallel der Kante R : p; die Flächen M sind oft näpfchenartig vertieft.

**) Ann. chim. phys. [3] III, 133.

M (hinten) : R	= 110°40′	M (vorn) : R (hinten)	= 110°45′
R : T	= 146°30′	R (hinten) : T „	= 146°27′
T : N	= 153° 0′	T „ : N „	= 152°58′
N : M	= 129°50′	N „ : M „	= 129°50′

Ferner :

p : M nach vorn = 107°35′, nach hinten = 72°30′
y : M = 120°30′
y : R nach vorn = 95°35′, nach hinten = 84°30′
p : y = 128°48′
p : R nach hinten = 128°30′.

Die Vergleichung mit dem Mittel der Messungen der Krystalle der Traubensäure von de la Provostaye und von Rammelsberg *) giebt folgende Resultate :

	Benzol-Paraweinsäure	Traubensäure	
M : R	110°42′	110°45′	
R : T	146°29′	146°33′	
T : N	152°54′	152°52′	
N : M	129°50′	129°51′	
p : M (vorn)	107°35′	107°28′	Prov.
y : M	120°30′	120°32′	„
y : R (vorn)	95°35′		
y : R (hinten)	84°30′	84°26′	„
p : y	128°48′	128°13′	„ ber.
p : R (hinten)	128°30′	128°30′	Rammelsb.

Man sieht, dafs nur bei dem Winkel p : y eine erhebliche Abweichung, hier von dem für Traubensäure berechneten vorliegt, so dafs man für beide Säuren völlige Gleichheit der Krystallform annehmen mufs. Das Gröfsenverhältnifs der Axen und deren Winkel habe ich daher auch nicht weiter berechnet; man kann ohne Fehler die von Rammelsberg für Traubensäure berechneten auch für die neue Säure annehmen, welche für die hier gewählte Stellung der Krystalle sind :

*) Dessen Handbuch der krystallographischen Chemie, Suppl. S. 156.

$a : b : c = 0{,}4911 : 1 : 0{,}8017$

$\alpha = 120°22'$, $\beta = 97°59'$, $\gamma = 75°16'$.

Die Krystalle der Benzol-Paraweinsäure verwittern an trockener Luft langsam; die Säure verhält sich gegen Wasser und Alkohol wie Traubensäure. Die Analyse der *lufttrockenen* Säure ergab :

1. 0,3931 Grm. Substanz verloren bei 100 bis 110° 0,0408 Wasser.
2. 0,2154 Grm. Substanz gaben 0,2234 Kohlensäure und 0,0946 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_6$, OH_2
Kohlenstoff	28,29	28,57
Wasserstoff	4,88	4,77
Sauerstoff	—	66,66
		100,00
Krystallwasser	10,38	10,72 pC.

In dem Verhalten gegen die gewöhnlichen Reagentien habe ich keinen Unterschied der Säure von Traubensäure auffinden können.

Das *saure Kaliumsalz* krystallisirt in harten undeutlich ausgebildeten Kryställchen, ist sehr schwer löslich und wasserfrei.

0,2388 Grm. desselben gaben 0,0873 kohlensaures Kalium, entsprechend 20,71 pC. Kalium; während die Formel $C_4H_5KO_6$ 20,83 pC. Kalium verlangt.

Das *Baryumsalz* wurde durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser als aus büschelförmig vereinigten Nadeln und Prismen bestehende Fällung erhalten.

0,2594 Grm. desselben bei 180° getrocknet gaben 0,1786 kohlensaures Baryum, entsprechend 47,88 pC. Baryum; während die Formel $C_4H_4\overset{''}{B}aO_6$ 48,07 pC. verlangt.

Das *Bleisalz* wird aus der Lösung der freien Säure durch essigsaures Blei als amorphe weifse Fällung erhalten.

Das bei 100° getrocknete Salz gab 1. aus 0,3283 Grm. Substanz 0,2790 schwefelsaures Blei und 2. aus 0,4426 Grm. Substanz 0,2176 Kohlensäure und 0,0415 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4\overset{''}{P}bO_6$
Kohlenstoff	13,41	13,52
Wasserstoff	1,04	1,13
Blei	58,05	58,32
Sauerstoff	—	27,04
		100,00.

Das *Calciumsalz* wird aus der Lösung der freien Säure durch Chlorcalcium besonders beim Reiben mit dem Glasstabe fast sofort und auch durch schwefelsaures Calcium allmälig krystallinisch gefällt; im Filtrate bringt dann Ammoniak noch eine kaum erkennbar krystallinische Fällung hervor. Nach den Versuchen, welche Kekulé zwischen den Calciumsalzen der Bernstein-Paraweinsäure und Traubensäure angestellt hat, erscheint das Verhalten dieses Calciumsalzes der neuen Säure von besonderer Wichtigkeit. Kekulé fand, dafs das Salz der Bernstein-Paraweinsäure durch Krystallisation aus siedendem Wasser in „durchsichtigen *würfelförmigen* Krystallen mit *3 Mol.* Krystallwasser“ erhalten wird, und *nur* bei Ausscheidung aus seiner Lösung in Chlorwasserstoff durch Ammoniak konnte er „prismatische Krystalle mit $(OH_2)_4$“ erhalten; das Calciumsalz der Traubensäure krystallisirt dagegen stets in *Prismen* mit $(OH_2)_4$; das Calciumsalz der von mir dargestellten Benzol-Paraweinsäure krystallisirt *stets*, sowohl bei Fällung durch Chlorcalcium aus freier Säure, als aus chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Ammoniak, als durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in *monoklinoëdrischen Prismen* und Tafeln, von denen ich in Fig. 4 und 5 eine Zeichnung nach dem Mikroscop gegeben habe, und enthält *stets 4 Mol.* Krystallwasser. In Fig. 6 habe ich ebenso eine Zeichnung von traubensaurem Calcium gegeben, wie es unter allen Umständen krystallisirt erscheint; man sieht sofort, dafs diese Krystalle *dieselbe Form* haben, wie

die des benzol-paraweinsauren Salzes, sie sind nur fast immer erheblich länger und fast nie tafelförmig wie Fig. 5; eben so sind auch die bei gröfseren Krystallen beider Salze wohl noch vorkommenden weiteren Flächen von gleicher Bedeutung und Lage bei beiden.

Bei Bestimmung des Calciums gaben 0,1494 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes 0,0450 Kalk, entsprechend 21,51 Calcium; die Formel $C_4H_4\overset{''}{C}aO_6$ verlangt 21,27 pC. Calcium.

Bei Bestimmung des Krystallwassers verloren 1. 0,3078 Grm. des durch Chlorcalcium aus freier Säure gefällten, krystallisirten und lufttrockenen Salzes bei 180° 0,0845 Wasser. 2. 0,2166 Grm. des lufttrockenen, aus siedender Lösung beim Erkalten krystallisirten Salzes bei 180° 0,0600 Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C_4H_4\overset{''}{C}aO_6, (OH_2)_4$
Krystallwasser	27,46	27,70	27,69.

Auch die Löslichkeit des Calciumsalzes der Benzol-Paraweinsäure ist verschieden von der des Salzes der bekannten künstlichen Paraweinsäure und nähert sich weit mehr der des traubensauren Salzes *). 1410 Grm. der siedenden Lösung, die durch $1^1/_2$ stündiges Sieden mit überschüssigem Salz erhalten war, schied bei 24stündigem Stehen bei 12 bis 15° 0,7900 (lufttrocken) krystallisirten Salzes ab; verglichen mit den Beobachtungen 1 und 3 von Kekulé, die ich hier auf 1000 Lösung umgerechnet angebe, ergiebt sich daher, dafs je 1000 siedender Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisiren liefsen:

Calciumsalz		
1. der Traubensäure	2. der Paraweinsäure aus Benzol	3. der Paraweinsäure aus Bernsteinsäure
0,3449	0,5603	0,8065.

Die Untersuchung hat also ergeben, dafs auf dem beschriebenen Wege aus Benzol eine der Weinsäure isomere

*) Sie liegt fast genau in der Mitte zwischen beiden.

Paraweinsäure erhalten wird, die in ihren Eigenschaften der Traubensäure mindestens *sehr nahe* steht, während die Eigenschaften des Calciumsalzes diese Benzol-Paraweinsäure von der bekannten Bernstein-Paraweinsäure *wesentlich* unterscheiden. — Dafs diese Benzol-Paraweinsäure optisch unwirksam ist, glaube ich schon aus der völligen Uebereinstimmung der Krystallform mit der der Traubensäure sicher vorhersagen zu dürfen; ob sie sich aber in zwei optisch wirksame Componenten spalten lassen wird, wie letztere, habe ich gelegentlich der von mir beabsichtigten weiteren Untersuchung noch zu prüfen.

Damit kann ich den thatsächlichen Theil meiner Mittheilungen schliefsen, und knüpfe daran zunächst die Hinweisung darauf, dafs die mitgetheilten Beziehungen der Phenakonsäure ein weiteres Beispiel für die Ueberführbarkeit durch einfache Reactionen des Benzols und damit der kohlenstoffreicheren Körper überhaupt, in die höchsten Sättigungsstufen des Kohlenstoffs, C_nH_{2n+2}, liefern. In dieser Hinsicht ist es mir besonders erwünscht, die von mir vor fünf Jahren *) ausgesprochene Ansicht jener Ueberführbarkeit in so fern vervollständigen zu können, als sich die Art der Aufnahme von Wasserstoff u. s. w. durch das Benzol aus den mitgetheilten Resultaten nun theoretisch nachweisen läfst.

Auf das Eine glaube ich noch aufmerksam machen zu müssen, dafs nämlich die Ansicht Kekulé's **), die Trichlorphenomalsäure, $C_6H_7Cl_3O_5$, und die Phenakonsäure, $C_6H_6O_6$, seien Substitutionsproducte des Benzols:

$$C_6H_7Cl_3O_5 = C_6Cl_3(OH)_3, (OH_2)_2,$$
$$C_6H_6O_6 = C_6(OH)_6,$$

*) Diese Annalen CXXVI, 210.

**) Dessen Lehrbuch Bd. III, S. 166.

dem beschriebenen Verhalten der Phenakonsäure nach als ganz unzulässig erscheint. So müfste die Phenakonsäure, wenn sie Hexahydroxylbenzol wäre, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid nicht das Chlorid einer Säure, sondern Hexachlorbenzol, oder Aehnliches, durch Behandlung mit Jodwasserstoff Benzol, oder einen directen Abkömmling desselben liefern, jedenfalls aber nicht das oben und auch schon *früher* von mir beschriebene Chlorid, $C_6H_3O_3Cl_3$, nicht die Producte der Einwirkung von Jodwasserstoff und von Brom, und es scheint mir endlich auch sehr unwahrscheinlich, dafs ein blofses Hydroxylderivat eines Kohlenwasserstoffs die Eigenschaften einer so gut characterisirten Säure haben könne, wie die Phenakonsäure schon meiner ersten Untersuchung nach ist.

Die Constitution der Phenakonsäure ergiebt sich jetzt überaus einfach. Die Phenakonsäure ist eine dreibasische Säure und zwar eine *Tricarbonsäure* mit *drei Hydroxylgruppen;* sie ist ferner polymer der *Maleïnsäure**) (oder Fumarsäure):

$(CO)_2C_2H_2 . O_2 . H_2$; $(CO)_3C_3H_3 . O_3 . H_3$
Maleïnsäure Phenakonsäure.

Danach ergiebt sich dann aber weiter folgende Beziehung in der Lagerung der Atome der beiden Säuren:

C(CO, HO)H C(CO, HO)H und C(CO, HO)H C(CO, HO)H C(CO, HO)H

Dieses Schema macht alle Reactionen der Phenakonsäure sofort klar; es ergiebt sich daraus auch die Neigung zu polymerer Umlagerung, indem die gleichmäfsige Verbindung der drei mittleren Atome Kohlenstoff die Einschiebung (Addition) von 2 At. H u. s. w., die noch aufgenommen werden

*) Da das Hauptproduct der gelinden Einwirkung von Brom die der Isobrommaleïnsäure so nahe kommende Benzol-Isobrommaleïnsäure ist, so glaube ich annehmen zu dürfen, dafs die erwähnte Beziehung zur Maleïnsäure und nicht zur Fumarsäure vorliegt.

könnten, erschwert; es trennen sich von 2 Mol. $C_6H_6O_6$ je C(CO, HO)H ab, vereinigen sich, und es entstehen so 3 Mol. $C_4H_4O_4$ oder vielmehr deren Additionen oder Substitutionen.

Diese geringe Neigung zu Additionen läfst auch mit einiger Wahrscheinlichkeit eine Erklärung der Verschiedenheit der Phenakonsäure von der isomeren Aconitsäure zu, welche ebenfalls eine dreibasische Tricarbonsäure zu sein scheint, welche aber nach Wichelhaus *) leicht durch Addition von H_2 in Carballylsäure, also ohne polymere Veränderung, übergeführt wird. Die Phenakonsäure liefse sich als eine s. g. geschlossene, die Aconitsäure als eine s. g. offene Kette betrachten:

C(CO, HO)H C(CO, HO)H C(CO, HO)H

Aconitsäure;

wobei ich noch bemerke, dafs ich darunter nur verstehe, dafs die Phenakonsäure, ähnlich dem Benzol, *relativ* schwieriger einer Addition zugänglich ist.

Die Trichlorphenomalsäure erschwert durch die aufserordentliche Leichtigkeit, mit der sie in Phenakonsäure übergeht, sehr eine eingehende Untersuchung, und ich habe dieselbe noch nicht beendigt. Ihre Beziehung zur Phenakonsäure und damit auch die Art ihrer Entstehung aus Benzol und Chlorigsäurehydrat glaube ich aber anschaulich machen zu können.

Denkt man sich zunächst C und H im Molecul des Benzols in der von Kekulé vorgeschlagenen Weise gruppirt:

CH CH CH CH CH CH,

so würde anzunehmen sein, dafs bei Einwirkung von Chlorigsäurehydrat eine Auflösung der Benzolgruppe an den Stellen stattfinde, wo zwei benachbarte Atome C durch je zwei ihrer Einheiten gebunden sind, und die Trichlorphenomalsäure könnte dann sein:

*) Diese Annalen CXXXII, 61.

$$C^{H}_{ClO}\ C^{H}_{HO}\ C^{H}_{ClO}\ C^{H}_{HO}\ C^{H}_{Cl}\ C^{O}.$$

Eine solche Formel giebt aber für die Bildung von Phenakonsäure aus Trichlorphenomalsäure keinen Aufschlufs, und man müfste eine zugleich stattfindende Umlagerung annehmen. Denkt man sich aber das Schema des Benzols gleich in der folgenden, seiner Entstehung durch Polymerisirung des Acetylens entsprechenden Weise geordnet, so erhält man eine klare, den bisher bekannten Eigenschaften der Trichlorphenomalsäure entsprechende Uebersicht ihrer Entstehung:

$$\underbrace{C^{CH}_{H}\ C^{CH}_{H}\ C^{CH}_{H}}_{\text{Benzol}} + (ClO, HO)_3 = \underbrace{C^{C\{ClO}_{HO}_{H}\ C^{C\{ClO}_{HO}_{H}\ C^{C\{Cl}_{O}_{H}}}_{\text{Trichlorphenomalsäure.}} + OH_2$$

Es werden die zwei nicht neutralisirten Einheiten jeder im Benzol-Molecul vorhanden zu denkenden Acetylengruppen neutralisirt, und zwar so, dafs in *einer* der letzteren 1 At. H mit dem O eines ClO und dem H eines HO aus einem der drei hinzutretenden Molecule $ClHO_2$ in Form von OH_2 austreten, in den beiden anderen Acetylengruppen aber die Elemente ClO, HO direct aufgenommen werden. — Die Bildung der Phenakonsäure würde ferner als Fortnahme des Cl aus ClO mit dem einzelnen H als ClH aus zweien der Endgruppen und Ersetzung von Cl durch HO in der dritten erscheinen.

Ueber die Constitution der übrigen von mir aus Benzol erhaltenen Körper, Phenomalsäure, dem Additionsproduct des Unterchlorigsäurehydrats, $C_6H_9Cl_3O_3$, und die Phenose hoffe ich demnächst ebenfalls thatsächlich weiteren Aufschlufs geben zu können.

Ich füge dem Gesagten nur noch hinzu, dafs ich, wie daraus auch schon hervorgeht, der von Kekulé aufgestellten

Ansicht über Gruppirug der Elemente bei kohlenstoffreichen Körpern nicht entgegentrete, deren Vortrefflichkeit zur Veranschaulichung der Beziehungen dieser Körper unter einander ich ja noch kürzlich, gelegentlich der Synthese von Benzoësäure und Phtalsäure aus Benzol *), hervorzuheben Gelegenheit hatte. Die von mir festgestellten Thatsachen verlangen aber eine Erweiterung oder weniger strenge Auffassung der Theorie; es ist ein specifischer Unterschied zwischen den ungesättigten Moleculen der Fettgruppen und den kohlenstoffreicheren (aromatischen) Körpern *keineswegs* vorhanden; nur *relativ* sind die ersteren (und auch nur sehr häufig) leichter zu directer Addition geneigt als letztere.

Ich schliefse endlich diese Mittheilung, indem ich Herrn Dr. Herrmann, Assistenten am chemischen Institute, meinen Dank für seine thätige Hülfe bei den beschriebenen Versuchen ausspreche.

Marburg, October 1868.

Ueber einige Varietäten der Orseille-Flechte und daraus erhaltene Producte;

von *J. Stenhouse.*

Im Jahre 1848 **) habe ich zwei Varietäten der Roccella tinctoria untersucht, deren eine von dem Cap der guten Hoffnung stammte, und die andere, nach der damals mir gegebenen Auskunft, aus der Gegend von Lima und von

*) Diese Annalen CXLVIII, 50.

**) Daselbst LXVIII, 55.

Valparaiso. Beide Arten von Flechten waren beträchtlich gröfser als die auf den Capverdischen Inseln wachsenden. *„Die südamerikanische Flechte war 6 bis 8 Zoll lang und manche ihrer Verzweigungen waren von der Stärke eines Gänsekiels.* Beide Flechten wurden durch den ausgezeichneten Botaniker Dr. Scouler zu Glasgow für grofse Varietäten der Roccella tinctoria erklärt. Ich habe in jüngster Zeit Exemplare dieser Flechten Herrn Bennet, von der botanischen Abtheilung des Brittischen Museums, und seinem Assistenten, Herrn Carruthers, vorgelegt, durch welche Dr. Scouler's Meinung bestätigt wurde. Als ich die aus Süd-Amerika stammende Varietät den Herren Benjamin Smith u. Sohn vorlegte, welche die ältesten und bedeutensten Orseillefabrikanten in London sind, so erkannten Diese sie sofort als Roccella tinctoria aus Chili, welche im Handel unter der Bezeichnung als Valparaiso-Flechte bekannt ist, aber nur selten nach England eingeführt wird; während die s. g. Lima-Flechte, die in grofsen Mengen eingeführt wird, Roccella fuciformis ist, so wie die von Angola, Zanzibar, Madagascar u. a.

Die farbstoffgebenden Bestandtheile, welche ich aus der Valparaiso-Flechte und aus der Flechte vom Cap der guten Hoffnung ausgezogen habe, beschrieb ich unter der Bezeichnung der α- und der β-Orsellsäure. Aus den Resultaten meiner Analysen und aus dem Verhalten dieser Substanzen, welches mit dem der Lecanorsäure ganz übereinstimmte, zog Gerhardt die Schlufsfolgerung, dafs sowohl meine α- als meine β-Orsellsäure mit Schunck's Lecanorsäure identisch und also auch die bei Einwirkung von Baryt oder Kalk auf die ersteren Säuren entstehende Säure Orsellinsäure sei. Ich habe seitdem Versuche angestellt, welche mich davon überzeugen, dafs Gerhardt's Vermuthungen

vollkommen richtig sind. In neuerer Zeit hat Hesse *) die Roccella tinctoria (De Cand.) von den Capverdischen Inseln untersucht, aus welcher er, wie zu erwarten gewesen wäre, Lecanorsäure erhielt; und auch die Roccella fuciformis (Achar.) von Angola, Zanzibar, Madagascar, Ceylon und Lima, welche letzteren Flechten er sämmtlich als Erythrin (Erythrinsäure) liefernd befand. Was jetzt in dem Handel als Lima-Flechte bekannt ist, ist Roccella fuciformis und somit gänzlich verschieden von der von mir 1848 untersuchten Orseille-Flechte (Roccella tinctoria), welche ich damals beschrieb als sich findend „*in der Nachbarschaft von Lima und Valparaiso.*“ Diefs erklärt die anscheinende Nichtübereinstimmung meiner Resultate und der von Hesse erhaltenen, da Dessen Lima-Flechte Roccella fuciformis war, während die meinige die, jetzt im Handel unter der Bezeichnung Valparaiso-Flechte bekannte Roccella tinctoria war. Es ist sehr schwierig, genau die Localitäten festzustellen, von wo diese Flechten erhalten werden, da die Importeure, aus naheliegenden, den Handel betreffenden Ursachen sehr wenig geneigt sind, hierüber Auskunft zu geben.

Ueber die Darstellung von Orcin und Erythrit. — Zur Darstellung von Erythrin aus der Roccella fuciformis befolgte ich das von mir zuerst 1848 beschriebene Verfahren mit den folgenden kleinen Abänderungen: 3 Pfund von der Flechte werden zwanzig Minuten lang mit Kalkmilch macerirt, welche letztere durch Löschen von $^1/_2$ Pfund Kalk in 3 Gallonen Wasser dargestellt ist, und die nun theilweise ausgezogene Flechte wird dann mit einer neuen Quantität Kalkmilch behandelt. Eine dritte Maceration erschöpft die Flechte vollständig. Diese schwachen Kalk-Flüssigkeiten werden bei

*) Diese Annalen CXXXIX, 92.

der Bearbeitung neuer Mengen der Flechte an der Stelle von Kalkmilch angewendet, während die erste und stärkste Flüssigkeit möglichst rasch durch Filterbeutel filtrirt wird, welche am Zweckmäfsigsten hierfür etwa 6 Zoll weit und 6 Fufs lang genommen werden; und die klare Flüssigkeit wird, in dem Mafse als sie herausfliefst, sofort mittelst Chlorwasserstoffsäure gefällt, da das Erythrin sich bei längerem Zusammensein mit dem Kalk theilweise zersetzt. Das ausgeschiedene Erythrin wird in Filterbeuteln gesammelt, und wenn der gröfsere Theil der Mutterlaugen auf diese Weise entfernt ist, wird es von anhängender Chlorwasserstoffsäure und Chlorcalcium durch 1- bis 2-maliges Waschen befreit. Diefs wird am Besten in der Art ausgeführt, dafs man das Erythrin mit einer beträchtlichen Menge Wasser aufrührt und es dann wieder sammelt. — Um das so erhaltene Erythrin zu Orcin und Erythrit umzuwandeln, wird es wieder in einem schwachen Ueberschusse von Kalkmilch gelöst und eine halbe Stunde lang in einem Gefäfse gekocht, das mit einer langen Verdichtungsröhre versehen ist, so dafs die Luft abgeschlossen wird, was, wie de Luynes beobachtet hat, in erheblicher Weise die Bildung einer tief-roth gefärbten harzigen Substanz verhindert. Die, jetzt Orcin und Erythrit enthaltende Lösung wird filtrirt, der überschüssige Kalk durch Einleiten eines Stromes von Kohlensäure in sie (oder, bei Arbeiten in gröfserem Mafsstabe, zweckmäfsiger durch genaues Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure) entfernt, und die Flüssigkeit erst auf einem Sandbade, zuletzt auf einem Wasserbade fast zur Trockne eingedampft. Da das Orcin in Benzol ziemlich löslich ist, während der Erythrit und die dunkelbraune Farbsubstanz in dieser Flüssigkeit unlöslich sind, so bewerkstelligt man die Trennung derselben am Besten in der Weise, dafs man das oben beschriebene Gemenge mit, bei 110 bis 150° siedendem s. g. Benzol

(Toluol u. a.) in einem Gefäfse von Zinn oder einem anderen Metalle behandelt, welches Gefäfs mit einer Kühlröhre verbunden ist und in einem Paraffinbad erhitzt wird. In dem Mafse, als die Destillation vorschreitet, geht das in dem Gemenge von Orcin und Erythrit enthaltene Wasser mit einem Theile des Benzols über. Nach 20- bis 30minutigem Digeriren wird das Destillationsgefäfs von dem Kühlapparate abgenommen, die fast farblose Lösung von Orcin in Benzol herausgegossen und in einem Glaskolben mit etwa $^1/_{10}$ ihres Volums an Wasser geschüttelt. Das Wasser entzieht das Orcin dem Benzol, welches letztere nach der Abscheidung wieder in das zinnerne Gefäfs zurückgegossen werden kann, wo denn eine neue Digestion wie vorher vorgenommen werden kann. Nachdem diese Operation 3- oder 4mal wiederholt worden ist, wird die in dem zinnernen Gefäfse noch enthaltene feste Substanz mit siedendem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit nach dem Erkalten zur Abscheidung harzartiger Substanzen filtrirt und fast zur Trockne eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirt eine reichliche Menge von Erythrit aus. Dieser kann gereinigt werden durch Waschen mit kaltem Weingeist, Auspressen und ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. Die nach diesem Verfahren erhaltenen wässerigen Orcinlösungen scheiden bei dem Erkalten gewöhnlich eine Quantität fast farbloser Krystalle ab, und fast die ganze Menge des Orcins wird durch hinreichendes Concentriren leicht erhalten. Wünscht man das Orcin farblos zu erhalten, so hat man nur es durch eine zweite Behandlung mit Benzol zu reinigen und noch einmal aus Wasser krystallisiren zu lassen. — Der Vortheil des hier beschriebenen Verfahrens besteht darin, dafs es uns nicht nur ermöglicht, Orcin und Erythrit leicht von einander zu scheiden, sondern auch, reines Orcin mit verhältnifs-

mäfsiger Leichtigkeit aus Gemengen zu erhalten, die durch grofse Quantitäten färbender Substanzen verunreinigt sind.

Einwirkung des Chlorschwefels auf Orcin. — Wenn feingepulvertes Orcin zu Schwefelchlorür gesetzt wird, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und eine reichliche Menge einer schwefelgelben Verbindung wird gebildet, welche amorph und in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich ist. Sie ist, unter theilweiser Zersetzung, in ätzenden Alkalien löslich, und wird bei starkem Erhitzen zersetzt ohne zu sublimiren.

Orsellinsäureäther. — Das talgige Erythrin, wie es aus der Orseille-Flechte erhalten wird, wird nach dem Trocknen bei sehr gelinder Hitze 5 Stunden lang mit dem 8fachen Gewicht Alkohol (am Besten wasserfreiem) digerirt, der gröfsere Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade fast zur Trockne eingedampft. Die so erhaltene zähe Substanz wird mit 10 Theilen Wasser gekocht, erkalten gelassen, gesammelt, ausgepreſst und bei 100° getrocknet. Dieses Gemenge von Orsellinsäureäther, Pikroerythrin und harzartiger Substanz wird mit dem 20fachen Gewichte Benzol eine halbe Stunde lang gekocht, und auf diese Weise wird das orsellinsaure Aethyl, da es in heifsem Benzol sehr löslich ist, vollständig von dem Pikroerythrin und anderen Verunreinigungen getrennt, welche in dieser Flüssigkeit ganz unlöslich sind. Nach dem Abdestilliren des Benzols erhält man den Aether in verhältnifsmäfsig grofsen Krystallen, welche nach 1- bis 2maligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser vollkommen rein sind. Dieses Verfahren hat grofse Vortheile vor dem gewöhnlichen, auf dem wiederholten Umkrystallisiren aus Wasser beruhenden, da der rohe Aether eine harzartige Substanz enthält, welche das Filtriren beträchtlich erschwert; und da das Pikroerythrin in Wasser löslich ist, so kann es auf diese Art von dem Aether nur

sehr schwierig geschieden werden. Ich habe in der That gefunden, dafs der nach dem alten Verfahren dargestellte Orsellinsäureäther, nach dreimaligem Krystallisiren aus Wasser, bei dem Auflösen in Benzol einen Rückstand von Pikroerythrin läfst. Diefs erklärt meine frühere Angabe *), dafs der Orsellinsäureäther bei dem Kochen mit Kalk kleine Mengen von Erythrit gebe.

Dijodorsellinsaures Aethyl. — Dieses Substitutionsderivat wird erhalten, indem man Chlorjod auf orsellinsaures Aethyl einwirken läfst. Zu diesem Zwecke wird eine kalte gesättigte wässerige Lösung des Orsellinsäureäthers mit einer verdünnten Lösung von Chlorjod, welches einen Ueberschufs von Jod enthält, gefällt. Es mufs mit grofser Sorgfalt beachtet werden, dafs man eine sehr verdünnte Lösung von Chlorjod anwende und nicht die ganze Menge des Aethers ausfälle. Der weifse Niederschlag wird gesammelt, mit kaltem Wasser, in welchem er fast unlöslich ist, gut gewaschen, getrocknet, und in etwa dem 10fachen Gewichte heifsem Schwefelkohlenstoff gelöst. Nachdem die Flüssigkeit zur Beseitigung von Verunreinigungen filtrirt worden ist, wird ein Theil des Schwefelkohlenstoffs abdestillirt und die Lösung erkalten gelassen. Die so zu erhaltenden Krystalle des dijodorsellinsauren Aethyls werden durch wiederholtes Umkrystallisiren, erst aus Schwefelkohlenstoff und dann aus Weingeist, gereinigt. Die neue Verbindung krystallisirt aus ihren Lösungen in kleinen Nadeln. Sie ist mäfsig löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und siedendem Alkohol; viel weniger löslich in kaltem Weingeist und nur sehr wenig löslich in siedendem Wasser, aus welcher Lösung sie sich bei dem Erkalten derselben krystallinisch ausscheidet. Sie kann bis auf 100° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; bei höherer

*) Diese Annalen CXXV, 353.

Temperatur schmilzt sie und bei noch mehr verstärkter Hitze giebt sie Joddämpfe aus. In alkoholischer Lösung zersetzt sie sich nach einiger Zeit. Ihre Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_{10}J_2O_4 = C_8H_5J_2(C_2H_5)O_4$ entsprechen:

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	26,79	26,79
H_{10}	10	2,23	2,41
J_2	254	56,69	56,23 56,45
O_4	64	14,29	—
	448	100,00.	

Orsellinsaures Methyl wurde nach demselben Verfahren, wie die Aethylverbindung, dargestellt, unter Anwendung von Methylalkohol an der Stelle von Aethylalkohol.

Dijodorsellinsaures Methyl wurde in derselben Weise dargestellt und gereinigt, wie die entsprechende Aethylverbindung. Wie die letztere Substanz krystallisirt auch es in Nadeln und ist es löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Weingeist und siedendem Wasser. Es zersetzt sich nicht bei 100°, aber bei höherer Temperatur schmilzt es und giebt es Jod aus. Es ergab 58,32 pC. Jod, während sich nach der Formel $C_9H_8J_2O_4 = C_8H_5J_2(CH_3)O_4$ 58,52 pC. Jod berechnen.

Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes der Flechten an farbstoffgebenden Bestandtheilen. — In meiner oben citirten ersten Abhandlung über die Flechten vom Jahre 1848 habe ich zwei Verfahren angegeben, den Gehalt der Flechten an farbstoffgebenden Bestandtheilen zu bestimmen. Das eine dieser Verfahren bestand darin, die Flechte mit Kalkmilch auszuziehen, mit Essigsäure zu fällen, den Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu sammeln, ihn bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen und dann zu wägen. Auf diese

Art wurde der Gehalt an farbstoffgebenden Bestandtheilen direct bestimmt. Die einzige Einwendung, welche sich gegen dieses Verfahren machen läfst, ist, dafs es langwierig und für jeden Anderen, als einen Chemiker, schwierig auszuführen ist. Das andere Verfahren beruhte auf der Anwendung einer Normallösung von unterchlorigsaurem Calcium. Zu diesem Zwecke wird „eine beliebige Menge der Flechte, z. B. 100 Grains, in sehr kleine Stücke zerschnitten und mit Kalkmilch macerirt, bis alle farbstoffgebenden Bestandtheile ausgezogen sind. Drei oder vier Macerationen sind hierfür ganz hinreichend, wenn die Flechte hinlänglich zerkleinert war. Die klaren Flüssigkeiten sind zu filtriren und mit einander zu mischen. Eine Bleichkalklösung von bekannter Stärke ist aus einem graduirten Alkalimeter der Kalkflüssigkeit zuzusetzen. In dem Augenblicke, wo die Bleichkalklösung mit dem Kalkauszug aus der Flechte in Berührung kommt, tritt eine blutrothe Färbung ein, welche 1 oder 2 Minuten später verschwindet, und die Flüssigkeit zeigt dann nur eine tiefgelbe Farbe. Eine neue Menge Bleichkalklösung wird dann zugesetzt, uud das Gemische sorgfältig umgerührt. Diefs ist so oft zu wiederholen, als noch ein weiterer Zusatz von Bleichkalklösung eine rothe Färbung hervorbringt, denn diese zeigt an, dafs der Kalkauszug noch unoxydirte farbstoffgebende Substanz enthält. Gegen das Ende der Operation giefst man die Bleichkalklösung vorsichtig und nur tropfenweise zu, und rührt vor jedem neuen Zusatz das Gemische sorgfältig um. Man hat dann nur zu notiren, wieviel Volumtheile der Bleichkalklösung zur Zerstörung der farbstoffgebenden Substanzen in dem Kalkauszug verbraucht wurden, um den Gehalt an diesen Substanzen zu bestimmen."

Verbessertes Verfahren. — 100 Grains der Flechte werden mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron macerirt;

zwei Behandlungen sind hinreichend dafür, dafs der ganze Gehalt an farbstoffgebenden Substanzen ausgezogen werde. Der Gehalt an diesen Substanzen in der so erhaltenen Lösung wird dann wie nach dem eben besprochenen Verfahren bestimmt, unter Anwendung einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium an der Stelle der entsprechenden Calciumverbindung. Der grofse Vortheil ist, dafs die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt und nicht, wie bei dem vorhergehenden Verfahren, eine Trübung durch die Ausfällung von kohlensaurem Calcium hervorgebracht wird.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

35) Ueber einige Derivate der Nitrile: Darstellung nitrirter und amidirter Nitrile, Einwirkung von Wasser, von Brom- und Jodwasserstoff;

von *C. Engler.*

Nitrobenzonitril. — Zum Zweck der Darstellung amidirter Nitrile, sowie der Feststellung der Identität des Gerland'schen Nitrobenzonitrils mit dem Nitrobenzonitril aus der Nitrobenzoësäure stellte ich die fragliche Verbindung durch Einwirkung von 1 Th. wasserfreier Phosphorsäure auf 1 Th. Nitrobenzamid dar, Das Product der Destillation erstarrte in der Vorlage zu einer festen Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt wurde.

I. 0,2428 Grm. Substanz gaben 0,5045 CO^2 und 0,0616 H^2O.

II. 0,2194 Grm. Substanz gaben 0,4577 CO^2 und 0,0585 H^2O.

Berechnet nach der Formel $NC^7H^4(NO^2)$		Gefunden I.	II.
N	18,92	—	—
C	56,76	56,67	56,89
H	2,70	2,81	2,96
O	21,62	—	—

Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und krystallisirt aus der warm gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen. Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt entsteht Nitrobenzoësäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 115° (nicht bei 100°, wie Th. Müller *) angiebt) und es ist demnach die Verbindung identisch mit der von Gerland durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzonitril erhaltenen.

Dieselbe Identität wurde mittlerweile von Beilstein und Kuhlberg **) nachgewiesen. Sie stellten ihr Nitrobenzonitril aber dar durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Nitrobenzamid.

Paranitrobenzonitril. — Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung des Nitrobenzonitrils. Das Paranitrobenzonitril braucht zu seiner Bildung nur höhere Temperatur. Es destillirt als ölige Flüssigkeit über und erstarrt schon im Hals der Retorte zu einer krystallinischen Masse. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2417 Grm. Substanz gaben 40 CC. N bei 18° und 750^{mm} Druck.

II. 0,2500 Grm. Substanz gaben 0,5201 CO^2 und 0,0652 H^2O.

III. 0,2322 Grm. Substanz gaben 0,4827 CO^2 und 0,0623 H^2O.

---

*) Diese Annalen CXI, 151.

**) Daselbst CXLVI, 336.

Berechnet nach der Formel $NC^7H^4(NO^2)$		Gefunden		
		I.	II.	III.
N	18,92	18,91	—	—
C	56,76	—	56,72	56,69
H	2,70	—	2,89	2,98
O	21,62	—	—	—

In ihren Eigenschaften unterscheidet sich die neue Verbindung wesentlich von dem Nitrobenzonitril. Sie löst sich noch schwerer in Wasser, leicht, doch weniger leicht als das Nitrobenzonitril, in Alkohol, auch in Aether. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt sie in Form weifser, perlmutterglänzender Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 139° (Nitrobenzonitril bei 115°) liegt. Schon bei der Schmelztemperatur fängt sie an zu sublimiren, der Siedepunkt liegt aber viel höher.

Wenn man diese Verbindung, das Paranitrobenzonitril, mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° kurze Zeit erhitzt, so entsteht Paranitrobenzoësäure, während, wie ich schon oben erwähnt habe, aus dem isomeren Nitrobenzonitril die Nitrobenzoësäure entsteht.

Reductionsversuche mit den Nitro-Nitrilen. — Nitrobenzonitril giebt mit Schwefelammonium nicht das erwartete Amidobenzonitril, sondern es entsteht eine schwefelhaltige Verbindung, welche A. W. Hofmann nach seiner Angabe*) schon früher beschrieben hat.

Ich kam mit meinen Versuchen zu demselben Resultat, nur mit dem Unterschied, dafs ich mit Schwefelammonium nie die freie Base erhielt, sondern immer die Schwefelwasserstoff-Verbindung.

Das *Schwefelwasserstoff-Amidobenzonitril* stellte ich dar durch Uebergiefsen von Nitrobenzonitril mit concentrirtem

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. I, 194.

Schwefelammonium, 24 Stunden langes Stehenlassen der gebildeten Lösung und Abdampfen bis beinahe zur Trockne. Extrahirt man den Rückstand mit Alkohol, so löst sich die Verbindung darin auf und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1980 Grm. Substanz gaben 0,3985 CO^2 und 0,0996 H^2O.
II. 0,2018 Grm. Substanz gaben 0,0960 H^2O.
III. 0,2504 Grm. Substanz nach Oxydation mit Soda und Salpeter 0,3932 $BaSO^4$.

Berechnet nach der Formel $NC^7H^4(NH^2)$, H^2S		Gefunden I.	II.	III.
N	18,42	—	—	—
C	55,26	54,89	—	—
H	5,26	5,59	5,28	—
S	21,06	—	—	21,64.

Bei der geringen Quantität von Material, das mir zu Gebote stand, erklärt sich durch die Schwierigkeit, dasselbe vollständig von Schwefel zu befreien, der zu hohe Schwefel- und zu niedrige Kohlenstoffgehalt.

Die Versuche, welche ich anstellte, aus dieser Verbindung die freie Base abzuscheiden, führten zu keinem günstigen Resultat.

Weitere Versuche, die ich zur Darstellung des Amidobenzonitrils durch Reduction des Nitrobenzonitrils anstellte, führten zu keinem befriedigenden Resultat. Dieſs und die Veröffentlichung der Untersuchung von Beilstein und Kuhlberg über denselben Gegenstand veranlafsten mich, diese Reductionsversuche, die unter der Hand A. W. Hofmann's zu einem günstigeren Resultate führten, aufzugeben.

Das schon vorhin beschriebene Paranitrobenzonitril diente mir als Ausgangspunkt zu weiteren Versuchen der Darstellung eines amidirten Nitrils.

Schwefelwasserstoff-Paramidobenzonitril. — In einer vorläufigen Mittheilung habe ich schon früher die Darstellung des Paramidobenzonitrils, sowie auch dessen Schwefelwasserstoff-Verbindung beschrieben.

Zur Darstellung dieser letzteren Verbindung verfährt man am Besten auf folgende Weise. Man übergiefst Paranitrobenzonitril mit dem ungefähr 10 fachen Gewicht aus ganz concentrirtem Ammoniakwasser bereitetem Schwefelammonium. Es findet rasche Lösung, starke Erwärmung statt und beim Wiedererkalten scheidet sich eine krystallinische Masse ab. Von dieser giefst man die Flüssigkeit ab und wascht den Rückstand durch rasche Decantation mehrmals mit ammoniakhaltigem Wasser. Durch 2- bis 3 maliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz rein.

I. 0,2202 Grm. Substanz gaben 0,4468 CO^2 und 0,1050 H^2O.

II. 0,1812 Grm. Substanz gaben 0,3654 CO^2 und 0,0909 H^2O.

III. 0,2220 Grm. Substanz gaben nach Oxydation mit Soda und Salpeter 0,3403 $BaSO^4$.

Berechnet nach der Formel $NC^7H^4(NH^2), H^2S$		Gefunden I.	II.	III.
N	18,42	—	—	—
C	55,26	55,33	55,00	—
H	5,26	5,30	5,57	—
S	21,06	—	—	21,14

Also auch diese Verbindung ist zu betrachten als eine Schwefelwasserstoff-Verbindung der gesuchten Base. Dieselbe löst sich ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung in Form gelblichweifser, sternförmig gruppirter Kryställchen aus. Sie schmilzt bei 170° und ist isomer mit dem vorhin beschriebenen Schwefelwasserstoff-Amidobenzonitril.

Hofmann giebt an, dafs sich die letztere Verbindung in Salzsäure löse und durch Alkalien wieder ausgefällt werde. Dasselbe bemerkte ich beim Schwefelwasserstoff-Paramido-

benzonitril, als ich versuchte, die freie Base auf diese Weise daraus abzuscheiden, und ich glaubte diese Eigenschaft zum Reinigen des Stoffes verwenden zu können. Bei der Analyse des durch Natronhydrat aus der salzsauren Lösung erhaltenen Niederschlages ergab sich aber ein zu niedriger Schwefelgehalt; auch löste sich die einmal gefällte Masse nachher nicht wieder vollständig in Salzsäure auf, ein Beweis, dafs die Verbindung verändert wird.

Obgleich es nicht unwahrscheinlich ist, dafs man aus dieser Schwefelwasserstoff-Verbindung die freie Base auf irgend eine Weise abscheiden kann, erschien es mir nicht lohnend, weitere Versuche zu diesem Zwecke anzustellen. Ich versuchte die Reduction des Paranitrobenzonitrils mit anderen Reductionsmitteln.

Paramidobenzonitril. — Löst man Paranitrobenzonitril in absolutem Alkohol auf und versetzt allmälig mit Zink und concentrirter Salzsäure, so tritt sehr rasch Reduction ein. Man darf das nascirende Agens nicht zu lange wirken lassen, sonst tritt eine weitergehende Reduction ein. So erhielt ich bei 5 Grm. Substanz und dreitägiger Einwirkung von Zink und Salzsäure gar kein amidirtes Nitril, fast nur *Benzylamin*. Am Besten läfst man 20 Grm. Substanz 18 Stunden mit nicht zu heftig sich entwickelndem Wasserstoff in Berührung. Das Product der Einwirkung übersättigt man mit Natronlauge und dampft ein. Sobald der Alkohol beinahe verjagt ist, scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht ab, die beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Man verdünnt dann das Ganze mit Wasser, nimmt das erstarrte Oel ab und wascht es mit Wasser. Durch Lösen in wasserhaltigem Alkohol und Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade erhält man die Substanz in krystallisirter reiner Form. Die Analyse der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,1777 Grm. Substanz gaben 36,5 CC. N bei 20° C. und 754^{mm} Druck.

II. 0,1005 Grm. Substanz gaben 0,2630 CO^2 und 0,0480 H^2O.

III. 0,2426 Grm. Substanz gaben 0,6323 CO^2 und 0,1142 H^2O.

Berechnet nach der Formel		Gefunden		
	$NC^7H^4(NH^2)$	I.	II.	III.
N	23,73	23,33	—	—
C	71,19	—	71,36	71,08
H	5,08	—	5,30	5,22

Die Verbindung ist demnach das gesuchte Paramidobenzonitril. Dasselbe ist isomer mit dem Amidobenzonitril, welches Hofmann und Griefs beschrieben haben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 74° (Amidobenzonitril bei 53 bis 54°). Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser auf. Aus diesen Lösungen krystallisirt es in Form langer farbloser Krystallnadeln aus, die sich bei gewöhnlicher Temperatur noch etwas weich anfühlen. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt fängt es an zu sublimiren und destillirt bei höherer Temperatur über, doch nicht ohne sich ein wenig zu zersetzen. In Säuren löst es sich mit Leichtigkeit und bildet damit krystallisirbare Salze.

Salzsaures Paramidobenzonitril stellt man dar durch Auflösen des amidirten Nitrils in Salzsäure und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation. Die mit Wasser abgewaschene und abgepreſste, bei 110° getrocknete Krystallmasse ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2140 Grm. Substanz gaben 0,4240 CO^2 und 0,0920 H^2O.

II. 0,2237 Grm. Substanz gaben 0,2067 AgCl.

Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$NC^7H^4(NH^2)$, HCl	I.	II.
N	18,12	—	—
C	54,37	54,42	—
H	4,53	4,77	—
Cl	22,98	—	22,93

Das Salz krystallisirt in farblosen, dünnen, blätterigen Krystallen, die in Wasser sich leicht auflösen. Erhitzt schmilzt es zuerst und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Salzsaures Paramidobenzonitril-Platinchlorid erhält man am Besten durch Versetzen einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit Platinchlorid. Unter diesen Umständen scheidet sich die Platinverbindung in Form von kleinen Krystallnadeln ab. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate :

I. 0,2257 Grm. Substanz gaben 0,2174 CO^2, 0,0483 H^2O und 0,0689 Pt.

II. 0,1936 Grm. Substanz gaben 0,0592 Pt.

Berechnet nach der Formel $NC^7H^4(NH^2)_2HCl, PtCl^2$		Gefunden I.	II.
N	8,64	—	—
C	25,88	26,26	—
H	2,15	2,37	—
Cl	32,82	—	—
Pt	30,51	30,44	30,60

Die Platinverbindung krystallisirt in Form nadelförmiger Krystalle, die röthlich gelb gefärbt sind, in Wasser sich schwer lösen.

Der Versuch, amidirtes Acetonitril darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Ich stellte zu diesem Zweck *Monochloracetonitril* dar durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Monochloracetamid. Die erhaltene Verbindung NC^2H^2Cl bildet eine farblose Flüssigkeit, die zwischen 115 und 120° siedet.

Diese, glaubte ich, würde sich mit Ammoniak in folgender Weise umsetzen :

$$NC^2H^2Cl + NH^3 = NC^2H^2(NH^2) + HCl.$$

Wässeriges Ammoniak wirkt aber darauf in der Kälte nicht ein und in der Wärme wird Kohle abgeschieden. Ebenso

schied sich Kohle ab beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, während beträchtliche Mengen von Blausäure resp. Cyanammonium gebildet wurden. Ich werde diese Versuche jedoch noch variiren und hierüber, sowie über die Wirkung von Cyankalium und Kalihydrat auf gechlorte oder gebromte Nitrile, in einer späteren Abhandlung berichten. Wahrscheinlich erhält man durch diese letztere Reaction aus dem gechlorten Acetonitril Malonsäure, aus dem gechlorten Benzonitril Phtalsäure.

Verhalten der Nitrile gegen Wasser. — Zum Zweck der Auffindung einer bequemeren Darstellungsmethode für die Nitrile habe ich Versuche über das Verhalten des Acetamids in höheren Temperaturen angestellt, indem ich hoffte, es würde sich dabei in Wasser und Acetonitril zerlegen. Ein Versuch, bei welchem ich Acetamid im zugeschmolzenen Rohr über 360° erhitzte, belehrte mich, dafs das Acetamidmolecul auf diese Weise nicht gespalten werden kann.

Hieraus war die Folgerung zu machen, dafs sich mit Wahrscheinlichkeit beim Erhitzen von Acetonitril mit Wasser umgekehrt das Acetamid bilde, und in der That erhielt ich beim Erhitzen von 1 Mol. Acetonitril mit 1 Mol. Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° zwei Schichten, von welchen die obere aus noch unzersetztem Acetonitril bestand, während die untere sich als eine mit Acetamid und essigsaurem Ammoniak gesättigte wässerige Lösung erwies.

Verhalten der Nitrile gegen Bromwasserstoff. — Zur Begründung meiner Ansicht, wonach durch Einwirkung von Brom auf die Nitrile das Brom sich nicht blofs an die Nitrile anlagert, sondern ein Substitutionsprocefs stattfindet, die Reaction also in folgender Weise verläuft:

$$NC^2H^3 + Br^2 = NC^2H^2Br, HBr$$

suchte ich den Nachweis zu liefern, dafs die Nitrile sich mit Bromwasserstoff direct verbinden.

Die Existenz derartiger Wasserstoffsäuren-Verbindungen wurde kurze Zeit darauf nachgewiesen, indem A. Gautier *) Verbindungen der Nitrile mit 1 Mol. Salzsäure beschrieb, während ich in einer vorläufigen Notiz **) die Darstellung einiger Bromwasserstoff-Verbindungen der Nitrile mittheilte. Merkwürdig ist dabei, dafs sich, wie die Versuche beweisen, die Nitrile so leicht mit 2 Mol. Bromwasserstoff vereinigen, während sie nur 1 Mol. Salzsäure binden.

Bromwasserstoff-Acetonitril. — Wenn man durch Acetonitril einen Strom von wasserfreiem Bromwasserstoff leitet, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Erwärmt man dieselbe vorsichtig zum Schmelzen und leitet weiter Bromwasserstoff hindurch, so sublimirt eine gelblich-weifse Substanz über, die sich in der kalt und vollkommen trocken zu haltenden Vorlage krystallinisch ansetzt. Ueber das zur Analyse verwendete Material leitete ich zur Entfernung des überschüssigen Bromwasserstoffs kurze Zeit getrocknetes Wasserstoffgas.

I. 0,1904 Grm. Substanz gaben 0,0910 CO^2 und 0,0455 H^2O.
II. 0,2441 Grm. Substanz gaben 0,1124 CO^2 und 0,0526 H^2O.
III. 0,2178 Grm. Substanz gaben 0,3987 AgBr.

Berechnet nach der Formel NC^2H^3, 2 HBr		Gefunden		
		I.	II.	III.
N	6,90	—	—	—
C	11,82	13,03	12,56	—
H	2,46	2,66	2,39	—
Br	78,82	—	—	77,87

Ich dürfte nicht wagen, aus den Resultaten dieser Analyse die oben angenommene Formel aufzustellen, wenn nicht diese letztere durch die sehr gut stimmenden Analysen der folgenden Bromwasserstoff-Nitrile gestützt würde und der zu

*) Diese Annalen CXLII, 289.
**) Zeitschrift f. Chemie III, 506.

hohe Kohlenstoff-, zu geringe Brom-Gehalt durch die Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung Bromwasserstoff, namentlich an nicht getrocknete Luft abgiebt, ihre Erklärung fänden.

Das Zweifach-Bromwasserstoff-Acetonitril schmilzt bei 47 bis 50° und fängt bei derselben Temperatur zu sublimiren an. Schon an trockene Luft giebt es allmälig Bromwasserstoff ab, sehr rasch zersetzt es sich an feuchter. Es bilden sich dabei dieselben Zersetzungsproducte, die beim Zusammenbringen mit Wasser allein entstehen :

$$NC^2H^3,\ 2\,HBr + 2\,H^2O = \overset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + NH^4Br + HBr.$$

Bromwasserstoff-Propionitril. — Ganz in derselben Weise wie auf Acetonitril wirkt Bromwasserstoff auf Propionitril ein. Die Analyse der auf die oben angegebene Weise dargestellten Verbindung ergab folgende Resultate :

I. 0,1932 Grm. Substanz gaben 0,1148 CO^2 und 0,0557 H^2O.
II. 0,3133 Grm. Substanz gaben 0,1881 CO^2 und 0,0985 H^2O.
III. 0,1874 Grm. Substanz gaben 0,3232 AgBr.

Berechnet nach der Formel		Gefunden		
NC^3H^5, 2 HBr		I.	II.	III.
N	6,45	—	—	—
C	16,59	16,21	16,38	—
H	3,22	3,21	3,46	—
Br	73,74	—	—	73,40

In ihrem äufseren Ansehen unterscheidet sich diese Verbindung in Nichts von der entsprechenden Acetonitril-Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 50 bis 55°.

Auch das Zweifach-Bromwasserstoff-Propionitril ist leicht zersetzlich, doch weniger leicht als das niederere Homologe. Mit Wasser bilden sich die entsprechenden Verbindungen :

$$NC^3H^5,\ 2\,HBr + 2\,H^2O = \overset{\text{Propionsäure}}{C^3H^6O^2} + NH^4Br + HBr.$$

Bromwasserstoff-Benzonitril. — Diese Verbindung wird ebenfalls nach der oben angegebenen Methode erhalten, nur mit dem Unterschiede, dafs man deren Bildungsprocefs durch

gelindes Erwärmen des Benzonitrils einleitet. Die im Bromwasserstoff-Strom sublimirte Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0,2388 Grm. Substanz gaben 0,2736 CO^2 und 0,0637 H^2O.

II. 0,3487 Grm. Substanz gaben 0,4084 CO^2 und 0,0911 H^2O.

Berechnet nach der Formel NC^7H^5, 2 HBr		Gefunden I.	II.
N	5,28	—	—
C	31,70	31,25	31,98
H	2,64	2,96	2,88
Br	60,38	—	—

Das Zweifach-Bromwasserstoff-Benzonitril schmilzt bei 70°. Im Uebrigen stimmen seine physikalischen Eigenschaften mit denjenigen der schon früher beschriebenen Verbindungen überein.

In seiner Umsetzung mit Wasser weicht es von den entsprechenden Bromwasserstoff-Nitrilen der Fettsäuren ab, indem als Hauptproduct der Umsetzung *Benzamid* entsteht:

$$NC^7H^5, 2\,HBr + H^2O = NC^7H^7O + 2\,HBr.$$

Nebenbei entsteht aber immer auch mehr nur weniger Benzoësäure:

$$NC^7H^5, 2\,HBr + 2\,H^2O = C^7H^6O^2 + NH^4Br + HBr.$$

Auch Benzonitril findet sich unter den Umsetzungsproducten.

Versuche, welche ich in derselben Weise anstellte, um die entsprechende Bromwasserstoff-Verbindung der Blausäure zu erhalten, lieferten nicht das erwartete Resultat. Wohl erhielt ich Substanzen mit mehr Bromgehalt als dem Einfach-Bromwasserstoff-Formonitril entspricht, doch immer zu wenig für die Zweifach-Bromwasserstoff-Verbindung. Wenn diese letztere überhaupt existirt, so ist sie jedenfalls äufserst loser Natur.

Das Product der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Blausäure giebt mit Wasser neben freiem Bromwasserstoff und Bromammonium Ameisensäure.

Durch diese Versuche ist dargethan, dafs die Nitrile sich leicht mit Bromwasserstoff verbinden und meine Ansicht über

die Natur der Producte des Broms mit den Nitrilen hat dadurch die gesuchte Stütze erhalten.

Die Körper, welche R. Otto *) durch Einwirkung des Chlors auf Propionitril erhielt, müssen ebenfalls als salzsaure Verbindungen gechlorter Nitrile aufgefafst werden, denn wenn man auf Monochloracetonitril trockenen Chlorwasserstoff einwirken läfst, so wird dieser absorbirt und das Product wird beim Erkalten fest, ein Zeichen, dafs Bindung stattgefunden hat. Ferner spricht auch für diese Constitution die Umsetzung von Otto's „Dichlorcyanäthyl" mit Wasser.

Noch mufs ich erwähnen, dafs dieselben Verbindungen, welche ich durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Nitrile erhielt, auch entstehen als Nebenproducte bei der Einwirkung von Brom auf die Nitrile.

Verhalten der Nitrile gegen Jodwasserstoff. — Linnemann und Siersch **) haben die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs sich bei Reduction von Acetonitril mit Zink und Salzsäure neben Aethylamin immer auch *Methylamin* bildet. Um zu untersuchen, ob diese eigenthümliche Metamorphose sich auch bei anderen Reductionsmethoden zeige, habe ich versucht, Nitrile mittelst Jodwasserstoff zu Aminen zu reduciren.

Da Berthelot gezeigt hat, dafs sich bei sehr heftiger Reduction mit Jodwasserstoff aus Propionitril Propylwasserstoff und Ammoniak bildet, führte ich meine Reductionsversuche bei niedrigeren Temperaturen, zwischen 130 und 220° aus.

Aus dem Acetonitril erhielt ich mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 130° im zugeschmolzenen Rohr neben Jodammonium nur Essigsäure, aus dem Propionitril nur Propionsäure.

*) Diese Annalen CXXXII, 181.

**) Daselbst CXLV, 45.

Da demnach die Spaltung des Nitrilmoleculs eintritt vor der Reduction des Kohlenstoff-Complexes, ist an eine Reduction der Nitrile zu Aminen mit Jodwasserstoff nicht zu denken.

---

36) Ueber das Kyaphenin;

von *Denselben.*

Bei der Einwirkung von Brom auf Benzonitril erhielt ich *) als Hauptproduct einen Körper, der sich bei näherer Untersuchung als identisch erwies mit dem Kyaphenin, welches Cloëz **) durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf Chlorbenzoyl erhielt.

Cloëz betrachtet das Kyaphenin als Tri-Benzonitril, ohne dafür weitere Belege anzugeben als die Analogie mit dem Kyanäthin. Ich habe deshalb mit dem Kyaphenin noch einige Versuche angestellt, um seine Formel festzustellen.

Da es bisher nicht gelungen ist, Salze des Kyaphenins darzustellen, versuchte ich durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf erhitztes Kyaphenin die Bromwasserstoff-Verbindung zu erhalten. Ich erhielt aber nichts als ganz geringe Mengen des Zweifach-Bromwasserstoff-Benzonitrils.

Cloëz giebt an, dafs Kyaphenin beim Erhitzen mit Aetzkali Ammoniak in grofser Menge entwickele. Da ich hoffte, es entstehe dabei eine polymere Benzoësäure, aus welcher ich einen Rückschlufs auf die Constitution des Kyaphenins ziehen konnte, kochte ich letzteres längere Zeit mit ganz concentrirter Kalilauge, bemerkte aber gar keine Bildung von Ammoniak. Ebensowenig entwickelte sich Ammoniak

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 146.

**) Daselbst CXV, 23.

beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Ich erhitzte dann Kyaphenin mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, aber auch hier bildeten sich nur äufserst geringe Mengen Ammoniak. Ich kann mir deshalb die Beobachtung von Cloëz nur dadurch erklären, dafs er mit rohem Kyaphenin arbeitete, welchem noch Benzonitril beigemengt war.

Endlich versuchte ich noch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Kyaphenin. Erhitzt man dieses mit einem grofsen Ueberschufs von rauchender wässeriger Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 220°, so erhält man neben Jodammonium fast nur *Benzoësäure* und eine ganz geringe Menge eines Oeles, das wahrscheinlich Hexylwasserstoff ist.

Also auch hierbei erhielt ich kein Resultat, aus welchem ein Schlufs auf die Constitution des Kyaphenins gezogen werden kann, so dafs bis jetzt die Analogie mit dem Kyanäthin, die aber wegen der Verschiedenheit in den Eigenschaften der beiden Verbindungen auf sehr schwachen Füfsen steht, der einzige Anhaltspunkt für die Formel des Kyaphenins bleibt.

Halle, October 1868.

Ueber die Producte der Oxydation der Carbylamine;

von *A. Gautier* *).

Wenige Körper oxydiren sich mit so viel Energie, wie die Carbylamine. Ihre grofse Oxydirbarkeit macht diese

*) Compt. rend. LXVII, 804.

Untersuchung zu einer complicirten, wegen der beträchtlichen Zahl der sich bildenden Producte, welche sich noch dadurch vervielfachen, dafs sie sich unter einander vereinigen, und welche sich bei Einwirkung der Temperaturerhöhung, die vor sich geht, leicht verändern.

Man kann zunächst die Leichtigkeit, mit welcher jene Körper sich oxydiren, durch zwei auffallende Versuche constatiren. Einmal: Bringt man auf den Boden einer ziemlich langen Glasröhre eine Schichte Methylcarbylamin und erhitzt man den oberen Theil der Röhre bei 10 oder 15 Centimeter Abstand von der Oberfläche der Flüssigkeit, so vereinigt sich in einem gewissen Moment der Dampf mit dem Sauerstoff der Luft ohne sich zu entzünden; die Temperatur des unteren Theiles des Dampfes und der Röhre steigt beträchtlich, und die Flüssigkeit verschwindet in Form von Oxydationsproducten. Ferner: Wenn man ohne weitere Vorsicht eine kleine Menge Aethylcarbylamin auf trockenes Silberoxyd giefst, so ist die Einwirkung so lebhaft, dafs meistens Explosion eintritt.

Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung über diese Körper gesagt, dafs die Carbylamine den Cyansäureäthern oder Carbimiden von Wurtz entsprechen, und nicht den wahren Cyansäure- (Cloëz' *Isocyansäure*-) Verbindungen. Dem Methylcarbimid $N\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.$ entspricht das Methylcarbylamin $N\left\{\begin{matrix}C\\CH_3\end{matrix}\right.$. Es ist die Umwandlung der Carbylamine zu Carbimiden und der Beweis der Theorie, an welche ich erinnere, und zu welcher ich gekommen war durch die Betrachtung der Einwirkung des Wassers auf diese beiden Klassen von Körpern, welche ich ganz besonders verfolgt habe. Um die Richtigkeit der Constitution der einen und der anderen und die Parallele, welche ich aufgestellt habe, in unzweifelhafter

Weise darzuthun, handelt es sich darum, die Carbylamine durch Oxydation in Cyansäure-Verbindungen überzuführen. Man wird beachten, dafs, da die Cyansäureäther von Wurtz durch das Wasser zerstört werden, nicht daran zu denken war, bei Gegenwart dieser Flüssigkeit zu operiren um sie zu erhalten, und dafs die Anwendung von Säuren oder von löslichen Basen ausgeschlossen war, welche die Carbylamine zerstören.

Nachdem ich vergeblich versucht hatte, Bleihyperoxyd in der Kälte oder in der Wärme einwirken zu lassen (es ist bemerkenswerth, dafs dieser Körper auf die Carbylamine gar nicht einwirkt), versuchte ich die Einwirkung des Silberoxyds, welches aber zu heftige Reactionen und oft Explosionen giebt, dann die des kohlensauren Silbers, welches ebensolche Resultate giebt; endlich blieb ich bei der Einwirkung des, durch Erhitzen des salpetersauren Salzes dargestellten Quecksilberoxyds stehen.

Oxydation des Methylcarbylamins. — Setzt man zu 1 Mol. abgekühltem Methylcarbylamin 1 Mol. trockenes Quecksilberoxyd und erwärmt dieses Gemische allmälig in einem Wasserbad, unter Vermeidung dafs die Temperatur über 45 oder 50° steige, so wird das Oxyd reducirt, Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure entwickeln sich, und wenn man die mit fortgerissenen Dämpfe mit grofser Sorgfalt abkühlt, so erhält man eine kleine Menge einer Flüssigkeit, die, nachdem man sie mit einer neuen Menge Quecksilberoxyd in Berührung gelassen und abermals destillirt hat, bei 43 bis 45° siedet; ihr starker Geruch gehört zu den allerlästigsten, er greift die Augen stark an. Die Analyse dieses noch etwas unreinen Productes ergab Zahlen, welche anzeigen, dafs diese Verbindung cyansaures Methyl ist.

Da ich die Identität dieser Cyansäure-Verbindung mit Wurtz' cyansaurem Methyl noch in anderer Weise, als nach

dem Siedepunkt und den organoleptischen Eigenschaften nachweisen wollte, versuchte ich, dieselbe zu Dimethylharnstoff umzuwandeln. Bekanntlich entwickelt sich bei der Behandlung des Methylcarbimids mit Wasser Kohlensäure, und es bleibt ein gut krystallisirender, bei etwa 97° schmelzender Körper zurück, welcher Dimethylharnstoff ist. Ich habe die Flüssigkeit mit Wasser behandelt und nach der Constatirung, dafs sich hierbei Kohlensäure entwickelt, habe ich durch Abdampfen einen schönen krystallisirten Körper erhalten, welcher bei 95° schmolz und alle die Eigenschaften des Dimethylharnstoffs zeigte.

Es ist somit die wichtige Thatsache festgestellt, dafs durch die Oxydation des Methylcarbylamins cyansaures Methyl entsteht, gemäfs der Gleichung :

$$N\left\{\begin{matrix}C\\CH_3\end{matrix}\right. + HgO = N\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right. + Hg.$$

Doch ist dieses nicht der Körper, welcher bei der Reaction sich in vorzugsweise grofser Menge bildet. Man sieht denn auch leicht ein, dafs aufser der Anfangsreaction :

$$N\left\{\begin{matrix}C\\CH_3\end{matrix}\right. + O = N\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.$$

noch eine weiter vorgeschrittene Oxydation gemäfs der Gleichung :

$$N\left\{\begin{matrix}C\\CH_3\end{matrix}\right. + 2O = N\left\{\begin{matrix}CHO\\CHO\\H\end{matrix}\right.$$

statthaben kann, oder, wenn die Temperatur sich etwas erhöht :

$$N\left\{\begin{matrix}C\\CH_3\end{matrix}\right. + 2O = N\left\{\begin{matrix}CHO\\H_2\end{matrix}\right. + CO;$$

und wenn man sich daran erinnert, mit welcher Leichtigkeit das cyansaure Methyl sich zu cyanursaurem umwandelt und wie fähig diese Cyansäure- oder diese Cyanursäure-Verbindung ist, sich mit Ammoniak oder mit Körpern von dem Typus desselben, wie Harnstoff, leicht zu vereinigen, so wird

man begreifen, dafs die Producte der beiden oben angegebenen Reactionen sich vereinigen können und selbst müssen. Diefs ist denn auch in der That der Fall. Erwärmt man den Inhalt des Ballons, in welchem man das Methylcarbylamin oxydirt hat, auf 160°, und behandelt dann mit heifsem concentrirtem Alkohol, so erhält man bei dem Erkalten schöne Krystalle eines Körpers, welcher bei der Analyse die Zusammensetzung einer Verbindung des cyanursauren Methyls mit dem Formiamid ergiebt.

Die Gleichung für die Bildung dieser Substanz ist eine sehr einfache :

$$4\,N\left\{\begin{matrix}\text{C}\\ \text{CH}_3\end{matrix}\right. + 5\,\text{O} = \left(N\left\{\begin{matrix}\text{CO}\\ \text{CH}_3\end{matrix}\right.\right)_3 N\left\{\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{H}_2\end{matrix}\right. + \text{CO}.$$

Diese Substanz schmilzt und sublimirt theilweise bei 175°; bei stärkerem Erhitzen auf 250° zersetzt sie sich. Sie löst sich in Wasser, welches sie in schönen Blättern wieder auskrystallisiren läfst; sie ist auch löslich in Alkohol und in Aether. Bei der Behandlung mit Kali läfst sie in der Kälte kein Ammoniak sich entwickeln, und kaum findet diefs bei 200° statt.

Wenn man, statt das Quecksilberoxyd direct auf das Methylcarbylamin einwirken zu lassen, das letztere in Aether auflöst und dann so, wie vorhin angegeben wurde, verfährt, so erhält man auch einen krystallisirten Körper, welcher bei 163° schmilzt, unter einem Druck von 24 Millimetern bei 168° destillirt, und der Analyse zufolge die Zusammensetzung

$$\left(N\left\{\begin{matrix}\text{CO}\\ \text{CH}_3\end{matrix}\right.\right)_3 N\left\{\begin{matrix}\text{CHO}\\ \text{CHO}\\ \text{H}\end{matrix}\right.$$

besitzt. Man sieht, dafs derselbe sich in seiner Zusammensetzung von der des vorhergehenden Körpers nur um CO unterscheidet, und dafs er sich nach der Gleichung :

$$4\,N\left\{\begin{matrix}C\\CH_3\end{matrix}\right. + 5\,O = \left(N\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right.\right)_2 N\left\{\begin{matrix}CHO\\CHO\\H\end{matrix}\right.$$

bildet.

Die Oxydation mittelst Silberoxyds bringt, wenn man sie mittelst wasserfreien Aethers mäfsigt, ähnliche Reactionen hervor, aber die Körper, welche man erhält, sind zunächst mit dem Metalloxyd vereinigt. Bei dem Verdampfen des Aethers bleibt ein weifser Körper, auf Kosten dessen rasch metallisches Silber entsteht, während der Rest des Moleculs sich höher oxydirt.

Oxydation des Aethylcarbylamins. — Sie läfst im Allgemeinen dieselben Erscheinungen eintreten: heftige Oxydation, Bildung von cyansaurem Aethyl, aber in geringerer Menge. Die Behandlung desselben mit Silberoxyd liefert Producte, aus welchen man einen krystallisirten, oberhalb 200° siedenden, in Wasser und in Alkohol löslichen Körper erhält, dessen Analyse der Formel $C_{13}H_{25}N_5O_4$ entspricht: einer gewifs recht complicirten Formel, aber es wäre unmöglich, eine einfachere zu finden, welche mit den gefundenen Resultaten übereinstimmte. Dieser Körper scheint zu entstehen durch die Einwirkung von 6 Aeq. Sauerstoff auf 5 Aeq. Aethylcarbylamin unter Austreten von Kohlenoxyd gemäfs folgender Gleichung:

$$5\,N\left\{\begin{matrix}C\\C_2H_5\end{matrix}\right. + 6\,O = C_{13}H_{25}N_5O_4 + 2\,CO.$$

Man kann ihn betrachten als eine complicirte Verbindung, welche der von Hofmann durch Vereinigung des Harnstoffs mit dem cyansauren Aethyl erhaltenen analog ist, und vielleicht sind das Carbotriäthyltriaminhydrat desselben Chemikers und selbst das Guanin nur Verbindungen derselben Ordnung.

Das Quecksilberoxyd läfst bei seiner Einwirkung auf Aethylcarbylamin, das in dem vierfachen Volum Aether ge-

löst ist, es eine etwas weniger complicirte Reaction erleiden. Man erhält als Hauptproduct einen in Wasser, Aether und Alkohol löslichen Körper, welcher aus diesen Lösungsmitteln leicht krystallisirt; er ist mit einer Flüssigkeit gemengt, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Formiamids hat. Der krystallisirte Körper schmilzt bei 112°. Bei der Analyse ergab er Zahlen, welche der Formel $C_9H_{22}N_4O_2$ entsprechen. Die Gleichung, welche seine Bildung erklärt, ist die folgende :

$$5\,N\left\{\begin{matrix}C\\C_2H_5\end{matrix}\right. + 8\,HgO = C_9H_{22}N_4O_2 + N\left\{\begin{matrix}CHO\\H_2\end{matrix}\right. + 5\,CO + 8\,Hg.$$

Dieser Körper würde entstanden sein durch die Vereinigung des Aethylformiamids mit dem Carbyläthylharnstoff :

$$C_9H_{22}N_4O_2 = 2\left(N\left\{\begin{matrix}CO H\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\right),\quad N_2\left\{\begin{matrix}C\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right.$$

Obgleich von sehr complicirter Zusammensetzung können diese Körper doch in schönen Krystallen erhalten werden. Man kann, wie man sieht, die Bildung aller erklären durch die Vereinigung von 1 oder 2 At. Sauerstoff mit dem ursprünglichen Carbylamin, um im ersteren Falle die Cyansäure-Verbindung, im zweiten Falle das Methyl- oder das Aethylformiamid zu bilden, welche sich dann unter einander vereinigen, oder mit dem Carbylamin selbst, mit oder ohne Elimination von Kohlenoxyd. Aber der eigentlich bemerkenswerthe Punkt ist die Umwandlung der Carbylamine zu den entsprechenden Cyansäure-Verbindungen oder Carbimiden : eine Reaction, welche ich specieller für das Methylcarbylamin nachzuweisen gesucht habe.

Operirt man mit Silberoxyd oder mit kohlensaurem Silber oder selbst mit Quecksilberoxyd, und läfst die Umstände wechselnde sein, so erhält man noch verschiedene andere Producte. Aber diese Arbeit ist äufserst mühsam gewesen

und man wird, wie ich hoffe, die zahlreichen Lücken entschuldigen, welche sie noch bietet.

Ich will zum Schlusse noch sagen, dafs die von mir in der Richtung, die isomeren Verbindungen oder die sonst als Nitrile bezeichneten Körper zu oxydiren, angestellten Versuche mir gezeigt haben, wie sehr schwierig diese Verbindungen zu oxydiren sind; es ist bereits bekannt, dafs man sie mit Salpetersäure kochen kann, ohne dafs sie sich verändern; ich habe constatirt, dafs Silberoxyd bei 130° nicht auf sie einwirkt.

Diese Arbeit ist in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber die Existenz des normalen Propylalkohols;

von *Rudolph Fittig.*

Das von Chancel entdeckte Vorkommen von normalem Propylalkohol im Fuselöl, ja selbst die Existenzfähigkeit dieses Alkohols ist in den letzten Jahren wiederholt und von verschiedenen Chemikern bezweifelt worden. Die erste Veranlassung dazu gab ein Versuch von Linnemann *), nach welchem das Acroleïn durch nascirenden Wasserstoff in Isopropylalkohol verwandelt werden soll, während der Theorie nach, wenn überhaupt eine solche Wasserstoffaddition stattfand, normaler Propylalkohol hätte entstehen müssen. Linnemann's Versuche sind aber nicht beweisend, und der Schlufs, den er daraus zieht, ist, wie schon Erlenmeyer **)

*) Diese Annalen Supplementbd. III, 258.

**) Diese Annalen CXXXIX, 225 Note.

bemerkt hat, durchaus nicht gerechtfertigt. Den Propylalkohol, der durch diese Reaction gebildet sein sollte, konnte Linnemann nicht isoliren. Die Analyse der bei 82 bis 88° siedenden Fraction ergab Zahlen, welche nicht für Propylalkohol pafsten. Um nun den vermutheten Propylalkohol von dem gleichzeitig gebildeten Allylalkohol zu trennen, führte Linnemann das Gemenge beider mit Jodwasserstoffsäure in Jodüre über und erhielt in der That neben Allyljodür auch Isopropyljodür; allein dieses Resultat mufste Linnemann erhalten, selbst wenn keine Spur von Isopropylalkohol vorhanden war, da das Allyljodür, wie Simpson schon ein Jahr vor den Linnemann'schen Versuchen gezeigt hatte, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodür übergeht. Man hat, wie mir scheint sehr mit Unrecht, in neuerer Zeit wiederholt diesen Versuch von Linnemann als ein Beispiel von Umlagerung im Molecul hingestellt; so wie der Versuch ausgeführt und beschrieben worden ist, beweist er nichts Anderes, als dafs das Acroleïn durch nascirenden Wasserstoff in Allylalkohol verwandelt wird.

Ein anderer neuerer Versuch von Linnemann und Siersch*) dürfte indefs schwieriger zu erklären sein: der nämlich, bei welchem sie aus dem Propionitril anstatt des normalen Alkohols den Isopropylalkohol erhielten. Seitdem von Gautier **) das Isopropylamin dargestellt ist, unterliegt es keinem Zweifel mehr, dafs das von Mendius zuerst aus Propionitril erhaltene Propylamin ein Derivat des normalen Alkohols, also $CH^3 — CH^2 — CH^2 — NH^2$ ist. Sind die Angaben von Siersch richtig, so ist man allerdings zu der Annahme gezwungen, dafs bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes die Hydroxylgruppe nicht an die Stelle der aus-

*) Diese Annalen CXLIV, 129.

**) Compt. rend. LXVII, 723 [diese Annalen CXLIX, 155; *d. R.*].

tretenden Amidgruppe tritt. Bedenkt man aber, dafs, wie Siersch *) später fand, der durch dieselbe Reaction erhaltene Aethylalkohol — offenbar weil das angewandte Acetonitril mit dem isomeren Nitril verunreinigt war — Methylalkohol beigemengt enthielt, so wird man fast zu der Vermuthung geführt, dafs auch der Propylalkohol seinen niedrigen Siedepunkt und die Fähigkeit, bei der Oxydation Essigsäure zu liefern, nur einer Beimengung von Aethylalkohol verdankte.

Eine ähnliche Beobachtung, wie Siersch, haben indefs auch Butlerow und Ossokin **) gemacht. Als sie auf Glycoljodhydrin Zinkmethyl einwirken liefsen, erhielten sie Isopropylalkohol, während der Theorie nach gleichfalls normaler Propylalkohol hätte entstehen müssen. Um dieses unerwartete Resultat zu erklären, nehmen Butlerow und Ossokin an, dafs der normale Alkohol überhaupt existenzunfähig sei. Diese Annahme schien dadurch bestätigt zu werden, dafs weder Trommsdorff ***) bei der Verarbeitung grofser Mengen von Fuselöl, noch Mendelejeff †) in einem von Chancel selbst erhaltenen Fuselöl Propylalkohol aufzufinden vermochten.

Trotz aller dieser Angaben aber existirt der normale Propylalkohol, und ist, wie Chancel richtig beobachtet hat, im Fuselöl, wenigstens in einigen Sorten von Fuselöl enthalten. Bevor noch die Versuche von Butlerow, Trommsdorff und Mendelejeff bekannt waren, hatte ich aus der bekannten Fabrik von Dr. Marquard in Bonn unter dem Namen Propylalkohol ein Product erhalten, welches

*) Diese Annalen CXLV, 42.

**) Diese Annalen CXLV, 257.

***) Tageblatt der Frankfurter Naturforscher-Versammlung 1867.

†) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, IV, 25.

zwar der Hauptmasse nach aus anderen Alkoholen bestand, aber doch eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von normalem Propylalkohol enthielt. Ich habe nicht versucht, diesen durch fractionirte Destillation daraus abzuscheiden, weil ich bei früheren Arbeiten schon erfahren hatte, dafs eine Trennung dieser so schwer wasserfrei zu erhaltenden Alkohole durch Destillation fast zu den Unmöglichkeiten gehört. Ich zog es vor, das ganze Rohmaterial zunächst mittelst rothen Phosphors und Brom auf die bekannte Weise in Bromide zu verwandeln und diese nach dem Waschen und Trocknen durch fractionirte Destillation zu trennen. Dabei ging anfänglich viel Aethylbromür und zuletzt ziemlich viel Amylbromür über; aus den mittleren Portionen aber liefs sich mit unerwarteter Leichtigkeit eine ansehnliche Quantität eines ganz constant zwischen 71 und 71°,5 siedenden Bromürs erhalten, welches frisch destillirt völlig wasserhell war, aber nach mehrtägigem Stehen am Lichte sich regelmäfsig schwach gelblich färbte.

Die Analyse bewies, dafs dieses Bromür die Zusammensetzung des Propylbromürs besafs.

I. 0,255 Grm. gaben 0,2775 CO^2 = 0,07568 C und 0,1375 H^2O = 0,01527 H.

II. 0,379 Grm. gaben 0,579 AgBr = 0,2464 Br.

	Berechnet		Gefunden
C^3	36	29,27	29,67
H^7	7	5,69	5,99
Br	80	65,04	65,01
	123	100,00.	

Schon der Siedepunkt dieses Bromürs zeigt, dafs es nicht Isopropylbromür sein kann, denn letzteres siedet nach Linnemann bei 60 bis 63°, also um etwa 10° niedriger. Vergleicht man aber die Siedepunkte der homologen Bromüre:

Methylbromür	CH^3Br	13°
Aethylbromür	C^2H^5Br	42°
Propylbromür	C^3H^7Br	71°,

so findet man die auch bei vielen anderen homologen Reihen auftretende Differenz von 29° für je CH^2.

Um indefs jeden Zweifel daran, dafs dieses Bromür ein Derivat des normalen Propylalkohols sei, zu beseitigen, habe ich Herrn Dr. C. A. Schaeffer veranlafst, die Oxydationsproducte desselben zu untersuchen. Wir hielten es für überflüssig, zu dem Zwecke das Bromür zuerst in den Alkohol zu verwandeln, und haben das Bromür direct mit einem Gemisch von 20 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 30 Grm. concentrirter, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt. Die Oxydation fand nur langsam statt und es war mehrtägiges Erhitzen erforderlich, um sie zu beendigen. Ein Auftreten von Bromdämpfen wurde dabei nicht beobachtet, und als schliefslich die Masse mit Wasser verdünnt und destillirt wurde, ging ein sehr sauer reagirendes Destillat über, welches aber auffälliger Weise kaum eine Spur von Brom oder Bromwasserstoffsäure enthielt. Es wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die auf ein sehr kleines Volumen verdunstete Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber gefällt. Es entstand ein blendend weifser Niederschlag, der abgeprefst und in siedendem Wasser gelöst sich beim Erkalten in hübschen federartigen Krystallen abschied, die ganz anders aussahen als das in grofsen Blättchen oder Nadeln krystallisirende essigsaure Silber.

0,210 Grm. des bei 100° getrockneten Silbersalzes hinterliefsen 0,1255 Silber.

	Berechnet		Gefunden
$C^3H^5O^2$	73	40,33	—
Ag	108	59,67	59,76
	181	100,00.	

Die Eigenschaften und die Analyse dieses Salzes beweisen, dafs das Oxydationsproduct unseres Bromürs reine Propionsäure und demnach das Bromür selbst ein Derivat des normalen Propylalkohols ist.

Ich habe oben erwähnt, dafs das saure Destillat kaum eine Spur von Brom enthielt. Das ganze bei der Oxydation freigewordene Brom war verbraucht worden, um einen Theil des Propylbromürs in eine feste, schön krystallinische Verbindung zu verwandeln, die beim Abdestilliren der Propionsäure gröfstentheils im Destillationsgefäfs zurückblieb. Da eine Untersuchung von Propylverbindungen nicht im Plane unserer Arbeit lag, haben wir diese Verbindung, die unzweifelhaft ein Bromsubstitutionsproduct des Propylbromürs ist, nicht analysirt.

Schliefslich will ich nur noch erwähnen, dafs ich aus 500 Grm. des käuflichen Propylalkohols etwas über 100 Grm. des ganz reinen Propylbromürs erhielt. Diese entsprechen 49 Grm. Propylalkohol. Der käufliche Alkohol enthielt demnach etwa 10 pC. reinen Propylalkohol. Nimmt man nun an, dafs der von Mendelejeff untersuchte Alkohol eben so reichhaltig war, so waren in den 37 Grm., mit welchen Mendelejeff arbeitete, etwa 3 Grm. Propylalkohol enthalten, und diese von 34 Grm. Aethylalkohol, Amylalkohol und Wasser durch fractionirte Destillation zu trennen, dürfte selbst dem geübtesten Chemiker unmöglich sein. Das negative Resultat der Versuche von Mendelejeff kann deshalb nicht überraschen.

Ueber das Propylbenzol und Propyltoluol;

von *Rud. Fittig*, *C. Schaeffer* und *J. König*.

1. Propylbenzol.

Die Darstellung geschah auf die bekannte, beim Aethylbenzol (diese Annalen CXLIV, 277) ausführlich beschriebene Weise. Die Reaction verlief sehr glatt und lieferte fast die theoretische Menge von Propylbenzol, welches aufserordentlich leicht von einer sehr kleinen Menge regenerirten Benzols getrennt werden konnte. Nach einigen fractionirten Destillationen ging die ganze Menge des Propylbenzols zwischen 157 und 157°,5 über.

0,173 Grm. gaben 0,5685 CO^2 = 0,15505 C und 0,161 H^2O = 0,01789 H.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	90,00	89,62
H^{12}	12	10,00	10,34
	120	100,00.	

Das Propylbenzol ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes, sehr angenehm riechendes Liquidum, welches ganz constant bei 157° siedet.

In einer früheren Abhandlung *) hat der Eine von uns aus dem gesetzmäfsigen Verhalten der Benzolkohlenwasserstoffe bei der Oxydation den Schlufs gezogen, dafs das Cumol aus der Cuminsäure Propylbenzol und das Cymol im Römisch-Kümmelöl Propyltoluol sei. Dieser Ansicht sind später Kekulé und die meisten anderen Chemiker beigetreten. Trotzdem aber schien es wünschenswerth, die Richtigkeit derselben durch das Experiment zu prüfen, und lediglich zu diesem Zwecke sind die in der vorstehenden und in dieser Abhand-

*) Diese Annalen CXXXVI, 319.

lung beschriebenen Versuche angestellt worden. Wir erwarteten fest, das synthetische Propylbenzol identisch mit dem Cumol zu finden, und waren daher sehr überrascht, dafs ersteres bei 157° siedete, da nach allen Angaben der Siedepunkt des Cumols um wenigstens 5° niedriger liegt. Und diese Angaben sind vollständig richtig. Wir haben uns eine gröfsere Quantität von Cumol durch Erhitzen von Cuminsäure mit Kalk dargestellt, um die Derivate desselben mit den gleichzeitig und genau auf dieselbe Weise bereiteten Derivaten des synthetischen Kohlenwasserstoffs vergleichen zu können. Weil wir grofse Sorgfalt auf die Reinigung der Cuminsäure verwandt hatten, war das daraus erhaltene Cumol fast chemisch rein und ging schon bei der zweiten Destillation vollständig zwischen 151 und 151°,5 über. Zwischen dem synthetischen Propylbenzol und dem Cumol findet demnach eine Siedepunktsdifferenz von 6° statt, die unmöglich ein Beobachtungsfehler sein kann, da beide Kohlenwasserstoffe vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb der Grenze von einem halben Grad übergingen. Es war daher zu erwarten, dafs bei näherem Studium der Derivate sich ebenfalls Verschiedenheiten zeigen würden.

I. *Oxydationsproducte.*

1) *Cumol.* — Durch die Versuche von Abel*) ist es bekannt, dafs das Cumol bei der Oxydation in Benzoësäure übergeht.

2) *Propylbenzol.* — Wir haben den synthetischen Kohlenwasserstoff mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit am aufwärts gerichteten Kühler gekocht. Die beim Erkalten abgeschiedene Säure wurde in das Calciumsalz verwandelt.

*) Diese Annalen LXIII, 308.

Dasselbe krystallisirte in den characteristischen Formen des benzoësauren Calciums und besafs auch die Zusammensetzung dieses Salzes.

0,0955 Grm. verloren bei 130° 0,015 H^2O und gaben 0,01625 CaO = 0,0116 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^7H^5O^2)$	242	72,03	—
Ca	40	11,90	12,14
$3H^2O$	54	16,07	15,70
	336	100,00.	

Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure schmolz bei 119 bis 120° und hatte auch sonst alle Eigenschaften der Benzoësäure.

Bei der Oxydation verhalten sich demnach beide Kohlenwasserstoffe ganz gleich.

II. *Einwirkung von überschüssigem Brom.*

1) *Cumol.* — Der Kohlenwasserstoff wurde unter guter Abkühlung mit überschüssigem Brom zusammengebracht und das Gemisch in einem lose verschlossenen Gefäfs vier Wochen sich selbst überlassen. Herr Dr. Meusel hatte schon vor längerer Zeit auf Veranlassung des Einen von uns das Verhalten des Cumols zu Brom etwas näher studirt und dabei die Beobachtung gemacht, dafs sich bei der oben beschriebenen Behandlung eine sehr schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C^9H^7Br^5$ bildet, welche bei 98 bis 100° schmilzt. Wir haben den Versuch wiederholt und die Beobachtung von Meusel in jeder Hinsicht bestätigt gefunden. Als nach vierwöchentlichem Stehen das überschüssige Brom durch Waschen mit Natronlauge weggenommen wurde, blieb eine halbfeste Masse zurück, aus deren alkoholischen Lösung sich zuerst einige Tröpfchen eines dicken farblosen Oeles, dann aber prächtig glänzende, farblose, meistens

sternförmig vereinigte Nadeln abschieden, die in heifsem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich waren und bei 97° schmolzen.

I. 0,1855 Grm. gaben 0,339 AgBr = 0,1443 Br.

II. 0,1907 Grm. gaben 0,1456 CO^2 = 0,03971 C und 0,024 H^2O = 0,00267 H (Meusel).

III. 0,2202 Grm. gaben 0,4034 AgBr = 0,1716 Br (Meusel).

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C^9	108	20,97	—	20,82	—
H^7	7	1,36	—	1,40	—
Br^5	400	77,67	77,78	—	77,93
	515	100,00.			

Herr Dr. Meusel hat diese Bromverbindung auch mit alkoholischem Kali gekocht und gefunden, dafs sie dabei unter Abgabe von Brom zersetzt wird. Dadurch ist bewiesen, dafs wenigstens ein Theil des Broms in das Alkoholradical eingetreten ist.

2) *Propylbenzol.* — Wir haben vergeblich versucht, aus dem Propylbenzol dieselbe krystallinische Verbindung zu erhalten. Nachdem dasselbe eben so lange mit überschüssigem Brom in Berührung gewesen war und das Product darauf mit Natronlauge geschüttelt wurde, blieb eine dicke zähflüssige Masse zurück, die sich aus Alkohol, selbst beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, immer in derselben Form wieder abschied. Wir haben dieses Product auf seinen Bromgehalt untersucht.

0,594 Grm. gaben 1,009 AgBr = 0,4293 Grm. = 72,25 pC. Br.

Diese Zahlen passen annäherungsweise für eine Verbindung $C^9H^8Br^4$, welche 73,39 pC. Br verlangt. Allein auf die Berechnung einer Formel für einen Körper, dessen Eigenschaften keine Garantie für die Reinheit boten, kam es uns nicht an. Wir wollten nur wissen, in welchem Verhältnifs der Bromgehalt dieses Oeles zu dem der obigen

krystallisirten Verbindung stand. Da die Analyse weniger Brom ergeben hatte, mischten wir die ganze Quantität von Neuem mit überschüssigem Brom und liefsen nochmals drei Wochen stehen. Es fand jedoch keine bemerkbare Einwirkung mehr statt und beim Schütteln mit Natronlauge schied sich dieselbe zähflüssige Masse wieder ab, die auch bei nachheriger Behandlung mit Alkohol keine Spur einer krystallinischen Verbindung lieferte.

III. *Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure.*

1) *Cumol.* — Der Kohlenwasserstoff wurde langsam in ein gut abgekühltes Gemisch von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. höchst concentrirter Salpetersäure eingetröpfelt und darauf das Ganze einige Zeit gelinde erwärmt. Da eine mit Wasser vermischte Probe nur ein öliges, nicht erstarrendes Product abschied, wurde das Gemisch noch vier Stunden unter zeitweiliger Erneuerung der Salpetersäure gelinde erwärmt und darauf in Wasser gegossen. Auch jetzt schied sich nur ein schweres gelbes Oel ab, aber als wir dasselbe nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natrium in Alkohol lösten, schieden sich nach einiger Zeit sehr schön ausgebildete lange Prismen zugleich mit einem gelbbraun gefärbten Oel ab. Die Krystalle wurden gesammelt, abgeprefst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein und farblos erhalten. Die Analyse ergab die Formel des *Trinitrocumols* $C^9H^9(NO^2)^3$.

0,1845 Grm. gaben 0,2865 CO^2 = 0,07814 C und 0,0715 H^2O = 0,00794 H.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	42,35	42,35
H^9	9	3,53	4,27
3 NO^2	138	54,12	—
	255	100,00.	

Das Trinitrocumol krystallisirt in farblosen, in der Regel das ganze Krystallisationsgefäfs durchziehenden glänzenden Nadeln, die in heifsem Alkohol leicht in kaltem wenig löslich sind. Es schmilzt bei 109°.

2) *Propylbenzol.* — Der synthetische Kohlenwasserstoff wurde in genau derselben Weise mit demselben Säuregemisch behandelt, ja um die Conformität der Verhältnisse besser innehalten zu können wurden die beiden Versuche gleichzeitig neben einander ausgeführt. Es gelang uns indefs nicht, eine krystallisirende Verbindung daraus zu erhalten. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich nur dickflüssige Producte ab, die auch bei abermaligem Lösen und freiwilligem Verdunsten keine Spur von Krystallisationsfähigkeit zeigten.

IV. *Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.*

Beide Kohlenwasserstoffe lösen sich leicht in schwach rauchender Schwefelsäure als Sulfosäuren auf.

1) *Cumolsulfosäure. Baryumsalz*, $(C^9H^{11}SO^3)^2Ba + H^2O$. — Das Salz hat die von Gerhardt und Cahours*) angegebenen Eigenschaften. Es krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, und ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem mehr löslich. Das lufttrockene Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches es beim Erwärmen leicht abgiebt.

0,223 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° 0,007 H^2O und gaben 0,094 $BaSO^4$ = 0,0553 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^{11}SO^3)$	398	71,97	—
Ba	137	24,77	24,79
H^2O	18	3,14	3,22
	553	100,00.	

*) Diese Annalen XXXVIII, 92.

Calciumsalz, $(C^9H^{11}SO^3)^2Ca$. — Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösungen in undeutlichen Krystallen ab.

0,36075 Grm. des bei 140 bis 150° getrockneten Salzes gaben 0,11075 $CaSO^4$ = 0,03257 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^{11}SO^3)$	398	90,87	—
Ca	40	9,13	9,03
	438	100,00.	

Das durch mehrtägiges Verweilen über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 140 bis 150° 3,38 pC. an Gewicht. 1 Mol. Krystallwasser würde einen Verlust von 3,94 pC. erfordern. Es ist daher wahrscheinlich, dafs das Salz bei noch längerem Verweilen über Schwefelsäure ganz wasserfrei wird. Auf jeden Fall aber ist die Angabe von Jacobsen *), dafs das Salz beim Trocknen über Schwefelsäure 2 Mol. Krystallwasser zurückhalte, ungenau.

Kaliumsalz, $C^9H^{11}SO^3K$. — Krystallisirt aus sehr concentrirter wässeriger Lösung in kleinen farblosen glänzenden Blättchen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem gewöhnlichem Alkohol, aber fast unlöslich in absolutem Alkohol. Beim Verweilen neben Schwefelsäure wird es allmälig wasserfrei.

0,312 Grm. des bei 150° getrockneten Salzes lieferten 0,1145 K^2SO^4 = 0,0514 K.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^{11}SO^3$	199	83,58	—
K	39,1	16,42	16,47
	238,1	100,00.	

2) *Propylbenzolsulfosäure. Baryumsalz*, $(C^9H^{11}SO^3)^2Ba$. — Das Salz zeigt äufserlich und in seinen Löslichkeitsverhältnissen grofse Aehnlichkeit mit dem cumolschwefelsauren

*) Diese Annalen CXLVI, 87.

Baryum, aber es krystallisirt nicht in Blättchen, sondern in kleinen farblosen sternförmig vereinigten Nadeln und ist in lufttrockenem Zustande wasserfrei. Die Versuche mit den beiden gleich zusammengesetzten Salzen wurden wieder gleichzeitig neben einander ausgeführt. Beide Salze wurden zu gleicher Zeit aus der Lösung herausgenommen und auf Fliefspapier mehrere Tage neben einander liegen gelassen und dann gleichzeitig analysirt.

0,2725 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 140° nicht an Gewicht und gaben 0,1190 $BaSO^4$.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^{11}SO^3)$	398	74,39	—
Ba	137	25,61	25,65
	535	100,00.	

Calciumsalz, $(C^9H^{11}SO^3)^2Ca$. — Das Salz ist in jeder Hinsicht dem cumolschwefelsauren Calcium sehr ähnlich und konnte gleichfalls nicht in guten Krystallen erhalten werden.

0,3745 Grm. des durch mehrtägiges Stehen neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150° noch 0,009 Wasser, und die zurückgebliebenen 0,3655 Grm. wasserfreien Salzes gaben 0,115 $CaSO^4$ = 0,03382 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^{11}SO^3)$	398	90,87	—
Ca	40	9,13	9,25
	438	100,00.	

Der Wasserverlust beträgt nur 2,43 pC., während 1 Mol. H^2O 3,94 pC. verlangt.

Kaliumsalz, $C^9H^{11}SO^3K$. — Auch dieses Salz gleicht so sehr dem cumolschwefelsauren Kalium, dafs ein characteristischer Unterschied nicht wahrgenommen werden konnte.

0,3605 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,132 K^2SO^4 = 0,05925 K.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^{11}SO^3$	199	83,58	—
K	39,1	16,42	16,43
	238,1	100,00.	

Aus dieser vergleichenden Untersuchung folgt, dafs das synthetisch dargestellte Propylbenzol und das Cumol, trotz vielfacher Aehnlichkeit im Verhalten, doch so erhebliche Verschiedenheiten von einander zeigen, dafs sie als identisch nicht angesehen werden können. Demungeachtet aber können wir unsere Ansicht, dafs das Cumol ein Benzol ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch den Atomcomplex C^3H^7 vertreten ist, nicht aufgeben. Die Ursache der Verschiedenheit kann möglicher Weise darin liegen, dafs im Propylbenzol ein anderes Wasserstoffatom des Benzols durch Propyl ersetzt ist, als im Cumol. Diese Erklärungsweise setzt aber die Annahme voraus, dafs die 6 Wasserstoffatome des Benzols ungleichwerthig seien, eine Annahme, für welche bis jetzt keine zwingende Thatsachen vorliegen. Uns erscheint es viel wahrscheinlicher, dafs die Verschiedenheit durch eine ungleiche Constitution des Propyls bedingt ist, dafs nämlich der synthetische Kohlenwasserstoff normales Propylbenzol $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^3$ und das Cumol Isopropylbenzol $C^6H^5 - CH\langle^{CH^3}_{CH^3}$ ist. Damit würde auch der niedrigere Siedepunkt des Cumols im Einklang stehen, denn alle Isopropylverbindungen sieden bekanntlich bei niedrigerer Temperatur als die normalen. Um diese Vermuthung durch das Experiment zu prüfen, hat Herr Hoogerverff auf Veranlassung des Einen von uns versucht, das Isopropylbenzol durch Synthese darzustellen, aber leider waren diese Versuche erfolglos. Auf ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von wasserfreiem Brombenzol und Isopropyljodür wirkt Natrium bei 0^0 kaum ein. Als nach zwei Tagen noch die gröfste Menge des metallischen Natriums unverändert war, wurde das Gefäfs aus dem Kühlwasser herausgenommen und bei gewöhnlicher Temperatur wieder mehrere Tage stehen gelassen; aber auch jetzt blieb die Einwirkung in hohem

Grade unvollständig. Es wurde darauf der Aether noch einige Zeit im Sieden gehalten und schliefslich abdestillirt. Das Destillat enthielt aufser dem Aether eine grofse Menge von unzersetztem Isopropyljodür, etwas regenerirtes Benzol und sehr viel Diphenyl, aber kaum eine Spur eines bei 140 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoffs. Die Ursache des Mifslingens dieses Versuches liegt auf der Hand. Das Isopropyljodür, $CH^3 - CHJ - CH^3$, welches das Jod an das mittlere Kohlenstoffatom gebunden, also gleichsam im Innern des Moleculs enthält, wird, wie auch Schorlemmer beobachtet hat, aufserordentlich schwer vom Natrium angegriffen. Das Brombenzol mufs daher in derselben Weise zersetzt werden, wie wenn es allein vorhanden wäre, also Diphenyl liefern. In der Hoffnung, eine mehr gleichzeitige Zersetzung zu erreichen, wurde die ätherische Lösung des Isopropyljodürs und Brombenzols mit Natrium in einer Röhre zusammengebracht, diese zugeschmolzen und dann sofort im Wasserbade auf 100° erhitzt, allein das Resultat dieses Versuches war fast genau dasselbe, wie das des ersteren.

Die gewöhnliche Methode zur Darstellung der synthetischen Kohlenwasserstoffe ist in diesem Falle nicht anwendbar. Eine andere Methode ist vor Kurzem von Lippmann und Louguinine *) angewandt worden. Als sie Zinkäthyl auf Benzalchlorid $C^6H^5, CHCl^2$ einwirken liefsen, erhielten sie einen mit dem Amylbenzol isomerischen Kohlenwasserstoff. Auf dieselbe Weise mufs man bei Anwendung von Zinkmethyl Isopropylbenzol erhalten :

$$C^6H^5, CHCl^2 + Zn\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} = C^6H^5, CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + ZnCl^2.$$

Da nach einer gefälligen Privatmittheilung des Herrn Dr. Lippmann weder er, noch Louguinine ihre Ver-

*) Compt. rend. LXV, 349; diese Annalen CXLV, 107.

suche fortzusetzen beabsichtigen, so werden wir in der nächsten Zeit versuchen, das Isopropylbenzol auf diese Weise zu erhalten.

2. Propyltoluol (Propylmethylbenzol).

Der Kohlenwasserstoff wurde aus Monobromtoluol und Propylbromür auf die bekannte Weise dargestellt. Die Reaction war nicht ganz so glatt verlaufen, wie beim Propylbenzol, und in Folge davon war auch die Ausbeute nicht ganz so gut. Da das Endproduct indefs nur Aether, regenerirtes Toluol und Propyltoluol enthielt, liefs sich letzteres durch fractionirte Destillation sehr leicht rein erhalten. Es siedete constant bei 178 bis 179° und besafs einen angenehmen, nicht benzolartigen Geruch.

0,1201 Grm. gaben 0,3908 CO^2 = 0,1066 C und 0,1157 H^2O = 0,01285 H.

	Berechnet		Gefunden
C^{10}	120	89,55	88,76
H^{14}	14	10,45	10,69
	134	100,00.	

Wir haben einige Derivate dieses synthetischen Kohlenwasserstoffs dargestellt, um denselben mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl, welches nach den Ansichten des Einen von uns ein Propylmethylbenzol ist, vergleichen zu können.

1. *Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure auf das Propyltoluol.* — Die vorsichtig bereitete Lösung des Kohlenwasserstoffs in dem nitrirenden Gemisch wurde zwei Stunden lang über einer kleinen Flamme gelinde erwärmt und darauf in Wasser gegossen. Es schied sich eine fast feste Masse ab, die sich aber gröfstentheils in kohlensaurem Natrium auflöste. Der halbflüssige Rückstand wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung zur freiwilligen Ver-

dunstung über Schwefelsäure gestellt. Es schied sich jedoch nur ein zähes dickflüssiges Oel ab, aus welchem wir auf keine Weise ein krystallinisches Product gewinnen konnten. Die Analyse des Oeles erschien uns überflüssig, da wir keine Garantie dafür hatten, dafs es ein bestimmtes chemisches Individuum war.

II. *Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Propyltoluolsulfosäure.* — Der Kohlenwasserstoff löste sich in schwach rauchender Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensauren Baryum neutralisirte Lösung lieferte ein in schönen farblosen Blättchen krystallisirendes *Baryumsalz*, $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 3\,H^2O$, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich war.

1,5984 Grm. des neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130° 0,1383 H^2O und gaben 0,5978 $BaSO^4$ = 0,3515 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2\,(C^{10}H^{13}SO^3)$	426	69,05	—
Ba	137	22,20	22,00
$3\,H^2O$	54	8,75	8,65
	617	100,00.	

III. *Oxydationsproducte.* — Das Propyltoluol wurde am aufwärts gerichteten Kühler mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) gekocht. Nach zweitägigem Erhitzen war die Oxydation beendigt und beim Erkalten schied sich eine krystallinische Säure ab, welche abfiltrirt, in kohlensaurem Natrium gelöst, aus dieser Lösung mit Salzsäure wieder gefällt und darauf längere Zeit mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt wurde. Die ungelöst gebliebene und beim Erkalten wieder abgeschiedene Säure wurde abermals in kohlensaurem Natrium gelöst, aus der ganz farblosen Lösung mit Salzsäure wieder abgeschieden und nach dem Auswaschen und Abpressen in Alkohol gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten

dieser Lösung schied sie sich in feinen farblosen Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 175°,5 bis 176° lag. Die Säure hatte demnach die Eigenschaften der Toluylsäure.

Wir haben sie durch Kochen mit Wasser und Kalkspathpulver in das *Calciumsalz* übergeführt. Dasselbe krystallisirte aus der ziemlich concentrirten Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln, die in Wasser, namentlich in heifsem, leicht löslich waren. Die Analyse ergab die Formel des toluylsauren Calciums $(C^8H^7O^2)^2Ca + 3\,H^2O$.

0,2778 Grm. des neben Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150° 0,0426 H^2O und gaben 0,0423 CaO = 0,03021 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^8H^7O^2)$	270	74,18	—
Ca	40	10,99	10,87
$3\,H^2O$	54	14,83	15,33
	364	100,00.	

Um jeden etwaigen Zweifel an der Identität unserer Säure mit der aus Xylol entstehenden Toluylsäure zu beseitigen, haben wir sie durch längeres Erhitzen mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure weiter oxydirt. Wir erhielten auf diese Weise eine selbst in siedendem Wasser so gut wie unlösliche Säure, welche nach der Reinigung durch Auflösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit Salzsäure und Auswaschen mit siedendem Wasser alle Eigenschaften der *Terephtalsäure* besafs.

0,1471 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,3136 CO^2 = 0,08552 C und 0,0536 H^2O = 0,00597 H.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	57,83	58,13
H^6	6	3,61	4,05
O^4	64	38,56	—
	166	100,00.	

Das Propyltoluol zeigt, wie man aus den vorstehenden Versuchen ersieht, das Verhalten des Cymols. Es liefert genau dieselben Oxydationsproducte und das propyltoluolsulfosaure Baryum hat dieselbe Krystallform und genau denselben Krystallwassergehalt, wie das von Sieveking untersuchte cymolschwefelsaure Baryum. Dagegen gelang es uns nicht, aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff krystallisirende Nitroverbindungen zu erhalten, während solche aus dem Cymol bei gleicher Behandlung entstehen *). Wir müssen freilich gestehen, dafs wir auf diesen Unterschied kein grofses Gewicht legen können, weil, wie früher erwähnt worden ist, auch aus dem Cymol nur sehr schwierig und nur bei Anwendung gröfserer Mengen von Kohlenwasserstoff krystallisirende Nitroverbindungen erhalten werden, und uns von dem reinen synthetischen Kohlenwasserstoff überhaupt nur 10 bis 12 Grm. zur Disposition standen; aber trotzdem glauben wir uns nicht berechtigt, die Frage, ob der synthetische Kohlenwasserstoff mit dem Cymol identisch sei, zu bejahen. Bei einem Kohlenwasserstoff, der so wenig characteristische Eigenschaften wie das Cymol besitzt, sind Untersuchungen über Isomerie oder Identität überhaupt eine äufserst schwierige Aufgabe. Wir glauben indefs, dafs diese Frage von selbst ihre Erledigung finden wird, sobald die Constitution des Cumols mit Sicherheit erforscht ist. Ist letzteres, wie wir vermuthen, Isopropylbenzol, so dürfte der nahe genetische Zusammenhang desselben mit dem Cymol kaum Zweifel lassen, dafs dieser Kohlenwasserstoff Isopropylmethylbenzol und demnach verschieden von dem oben beschriebenen Propylmethylbenzol ist. Wir wollen schliefslich noch erwähnen, dafs Herr Hoogerverff auch versucht hat, das Isopropylmethylbenzol aus Monobromtoluol und Isopropyljodür mit Natrium

*) Diese Annalen CXLV, 147.

darzustellen, dafs diese Versuche aber eben so wenig von Erfolg waren, wie die zur Darstellung von Isopropylbenzol. Auch hier blieb das Isopropyljodür fast ganz unangegriffen, während das Monobromtoluol sich zersetzte. Das schliefslich erhaltene Destillat enthielt viel Isopropyljodür, etwas regeneritres Toluol, eine beträchtliche Quantität von Ditolyl und etwas Stilben.

Göttingen, October 1868.

Ueber die Bildung der Homologen des Benzins durch die gegenseitige Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe im freien Zustand;

von *M. Berthelot**).

Ich habe die directe Synthese des Acetylens aus den Elementen desselben dargethan, und seine gleichfalls directe Umwandlung zu polymeren und condensirten Kohlenwasserstoffen, wie das Benzin, das Styrolen, das Naphtalin und das Hydrür desselben, das Acenaphten, das Anthracen u. a.; ich habe auch die directe Reaction des freien Wasserstoffs auf verschiedene Kohlenwasserstoffe und namentlich auf das Acetylen erkannt, eine Reaction, welche Aethylen und Aethylenwasserstoff entstehen läfst und welche mit der in hoher Temperatur erfolgenden Condensation des freien Formens zu Acetylen, Aethylen und Aethylenwasserstoff connex ist. Auf Grund dieser Beobachtungen ist die vollständige und directe Synthese, von den Elementen aus, für die For-

*) Compt. rend. LXVII, 846.

men-Kohlenwasserstoffe, $C_{2n}H_{2n+2}$, die Aethylen-Kohlenwasserstoffe, $C_{2n}H_{2n}$, die Acetylen-Kohlenwasserstoffe, $C_{2n}H_{2n-2}$ und die Polyacetylen-Kohlenwasserstoffe, $C_{4n}H_{2n}$, nachgewiesen. Um das Ganze der Fundamental-Kohlenwasserstoffe zu umfassen, bleibt noch übrig, die Bedingungen für die directe Bildung der Homologen des Benzins, $C_{12+2n}H_{6+2n}$, aufzusuchen.

Bis in die letzte Zeit war es mir nicht gelungen, eine directe Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe, wenn diese im freien Zustand angewendet werden, zu entdecken, welche fähig wäre, das Toluen und die Homologen desselben entstehen zu lassen. Umsonst hatte ich versucht, das Formen und das Benzin unter einander einwirken zu lassen, d. h. die Kohlenwasserstoffe, deren Vereinigung Toluen entstehen lassen könnte. Indessen hat die Bildung des Toluens sich doch zuletzt mir dargeboten, unter Umständen, welche ziemlich sonderbar und fähig sind, ein helles Licht auf die Bildung derjenigen Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur zu werfen, welche, wie man weifs, von einem Methylrest oder genauer gesagt von dem Formen deriviren.

Durch Versuche, welche ich in neuerer Zeit veröffentlicht habe, habe ich dargethan, dafs das Aethylbenzin, $C_{12}H_4(C_4H_6)$, das Hydrür des Styrolens, $C_{12}H_4(C_4H_4)$, repräsentirt. Diese durch die Synthese erkannte Beziehung ist durch die Zersetzung bei hoher Temperatur bestätigt worden, denn das Aethylbenzin wird bei Rothglühhitze zu Styrolen und Wasserstoff. Aber die Bildung des Styrolens, welches das Hauptproduct ist, ist begleitet von der einer gewissen Menge Toluen oder Methylbenzin $C_{12}H_4(C_2H_4)$, welche auf Grund einer secundären, den Aethylrest angreifenden Reaction entsteht:

$$\underset{\text{Aethylbenzin}}{2\,C_{12}H_4(C_4H_6)} = \underset{\text{Methylbenzin}}{2\,C_{12}H_4(C_2H_4)} + \underset{\text{Acetylen}}{C_4H_2} + H_2.$$

Die Beziehungen der Reciprocität, welche die meisten bei sehr hoher Temperatur vor sich gehenden Reactionen beherrschen, liefsen mich vermuthen, dafs das Styrolen und der Wasserstoff, wenn bei Rothglühhitze zusammengebracht, dieselben Producte geben müssen, wie das Aethylbenzin. Ich hatte bereits vor zwei Jahren die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Styrolen untersucht, aber nur mit Anwendung kleiner Quantitäten, und ich hatte, als Hauptproducte und abgesehen von dem unverändert gebliebenen Styrolen, Benzin und Aethylen erhalten, d. h. die das Styrolen zunächst hervorbringenden Kohlenwasserstoffe; dieselben finden sich auch als Producte der Zersetzung des Aethylbenzins. Ich habe diesen Versuch wieder aufgenommen, diesmal mit viel beträchtlicheren Mengen Styrolen operirend, und es ist mir gelungen, durch angemessene Behandlung (fractionirte Destillationen, Reinigung mittelst concentrirter Schwefelsäure u. s. w.) eine gewisse Menge *Toluen* zu isoliren. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs entspricht der folgenden Gleichung:

$$2\,C_{12}H_4(C_4H_4) + H_2 = 2\,C_{12}H_4(C_2H_4) + C_4H_2.$$
Styrolen

Sie ist parallel der Umwandlung des Aethylens zu Formen durch hohe Temperatur, welche Umwandlung nach meinen Untersuchungen der Gleichung:

$$2\,C_4H_4 + H_2 = 2\,C_2H_4 + C_4H_2$$

entspricht. Uebrigens tritt das Toluen immer nur in geringer Menge auf, woraus sich erklärt, weshalb es mir bisher nicht gelungen war, dasselbe als Product der verschiedenen bei hoher Temperatur vor sich gehenden Reactionen zu isoliren, bei welchen das Styrolen entsteht.

Zugleich mit dem Toluen habe ich einen analogen Kohlenwasserstoff beobachtet, welcher durch Schwefelsäure nur wenig verändert wird und ungefähr bei 130 bis 140° siedet. Es ist wahrscheinlich, dafs dieser Kohlenwasserstoff eine

gewisse Menge Aethylbenzin enthält, gebildet durch directe Einwirkung des Wasserstoffs auf das Styrolen :

$$\underset{\text{Styrolen}}{C_{12}H_4(C_4H_4)} + H_2 = \underset{\text{Aethylbenzin}}{C_{12}H_4(C_4H_6)}.$$

Aber er enthält aufserdem, und unbestreitbar, *Xylen* oder Dimethylbenzin, $C_{12}H_4[C_2H_2(C_2H_4)]$, welcher Kohlenwasserstoff mit dem Aethylbenzin isomer ist, aber sich von demselben dadurch unterscheidet, dafs er bei der Oxydation Terephtalsäure liefert. Das Xylen bildet sich übrigens auch bei der Einwirkung der Hitze auf das Aethylbenzin durch eine Art von molecularer Umlagerung, welche den Aethylrest zu Methylresten umwandelt.

Man sieht, dafs die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Styrolen genau dieselben Kohlenwasserstoffe, nur in anderen Verhältnissen, entstehen läfst, wie die Zersetzung des Aethylbenzins. Zwischen diesen beiden Reactionen findet dieselbe Reciprocität statt, die ich schon so oft für die directen Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe hervorgehoben habe, und welche zu gleicher Zeit sowohl ihre successive Bildung als auch das relative Gleichgewicht erklärt, das die gleichzeitige Existenz der entgegengesetzten Reactionen zuläfst und begrenzt.

Wie kann das Toluen selbst zu dem Eintreten eines solchen Gleichgewichtes betragen? Dieses will ich zu verdeutlichen suchen. Wenn es nämlich leicht ist zu begreifen, wie das Toluen auf Kosten des Styrolens entstehen kann, so sieht man doch nicht sofort ein, wie die umgekehrte Reaction vor sich gehen könnte. Diese Reaction geht auch nicht direct und in Folge einer einfachen Reciprocität vor sich; sie kann aber doch eintreten und mufs sogar nothwendig für einen gewissen Antheil der Substanz eintreten, in folgender Weise : Das Toluen erleidet eine theilweise Zersetzung,

durch welche es zu Benzin und Acetylen zerlegt wird, deren Bildung leicht zu constatiren ist :

$$2\,C_{12}H_4(C_2H_4) = 2\,C_{12}H_6 + C_4H_2 + H_2.$$

Nun wirken wiederum das Acetylen und das Benzin, und zwar in umgekehrtem Sinne, auf einander ein, um eine gewisse Menge Styrolen entstehen zu lassen :

$$C_{12}H_6 + C_4H_2 = C_{12}H_4(C_4H_4),$$

wie ich diefs durch directe Versuche festgestellt habe. Zwischen dem Toluen, dem Benzin, dem Acetylen, dem Wasserstoff und dem Styrolen existirt also ein geschlossener Kreis nothwendiger Reactionen, welche fähig sind, diese verschiedenen Kohlenwasserstoffe von irgend einem derselben aus entstehen zu lassen.

Es sind diefs übrigens nicht blofs zufällige Beziehungen, sondern es sind allgemeine Typen der Reactionen, welche die Synthese der Methylderivate bei hohen Temperaturen beherrschen. Im Allgemeinen sind nur das Acetylen, das Aethylen und die davon derivirenden Kohlenwasserstoffe fähig, einfache und directe Reactionen, bei Rothglühhitze, auszuüben, wie diefs die Synthese des Benzins, des Styrolens, des Naphtalins, des Acenaphtens u. a. beweist. — Hingegen übt das freie Formen keine einfache Reaction auf die anderen Kohlenwasserstoffe aus; und ebenso verhält es sich mit den Methyl-Kohlenwasserstoffen, die sich von ihm ableiten, wie den Homologen des Formens, $C_{2n}H_{2n+2}$, und denen des Benzins, $C_{2n}H_{2n-6}$. Die Methyl-Kohlenwasserstoffe können also nicht bei Rothglühhitze durch unmittelbare Reactionen entstehen. — Sie bilden sich zwar doch; aber diefs geschieht auf Kosten der von dem Aethylen oder dem Acetylen abgeleiteten Kohlenwasserstoffe, und in Folge der theilweisen Zerstörung eines Aethylrestes, welcher die Hälfte seines Kohlenstoffs (im Allgemeinen in der Form von Acetylen oder einem Acetylenderivat) verliert, während die andere Hälfte

mit dem anderen Gliede des complicirter zusammengesetzten Kohlenwasserstoffs, dem Benzin z. B., vereinigt bleibt, um ein Methylderivat, wie das Toluen oder Methylbenzin, zu bilden.

Uebrigens ist es derselbe Mechanismus, welcher Formen bei den bei hoher Temperatur vor sich gehenden Reactionen zwischen Kohlenwasserstoffen auftreten läfst; es bildet sich nicht durch unmittelbare Synthese, sondern es resultirt aus der Zersetzung des Aethylenwasserstoffs, welcher selbst von dem Aethylen oder dem Acetylen sich ableitet:

$$2\,C_4H_6 = 2\,C_2H_4 + C_4H_2 + H_2.$$

Untersuchung des ungarischen Waizens und Waizenmehls;

von *O. Dempwolf.*

Nach Analysen von v. Bibra, Meyer u. A. variirt der Stickstoff- und Aschengehalt des Waizens je nach dem Jahrgange, Art und Bodenbeschaffenheit. So schwankt der Stickstoff von 1,38 bis 2,729 pC., die Asche von 1,4 bis 2,18 pC. Ebenso ist auch die Zusammensetzung der Aschen sehr verschieden, so dafs in einzelnen kein Natron nachzuweisen ist, während in anderen fast die Hälfte des Kali's durch Natron vertreten ist. Das Gleiche findet beim Kalk- und Magnesiagehalt statt. Am Constantesten scheint die Phosphorsäure zu sein, welche nur geringen Schwankungen unterworfen ist.

So viel nun auch der Waizen und die daraus gewonnenen Producte untersucht sind, so habe ich doch keine Analyse gefunden über sämmtliche Mahlproducte desselben Korns.

Auf Veranlassung des Herrn Baron v. Liebig, welcher mir gütigst die dazu nöthigen Materialien zur Verfügung

stellte, unternahm ich die Untersuchung der Mehle und sonstiger Producte der Pester Walzmühle.

In den gewöhnlichen Steinmühlen werden nur wenige Sorten Mehl erzeugt, da durch die Reibung der Steine das Korn zu schnell zerrissen wird. Daher hat das feinste Auszugmehl der Steinmühlen nicht die Weifse, wie das der Walzmühlen. Auch wird daselbst selten quantitativ ausgemahlen, d. h. die Menge der verschiedenen Mehle bestimmt, sondern nur die Gesammtsumme der Mehle, welche z. B. in diesem Jahre 78 pC. sein soll. Demnach gehen mit der Kleie 22 pC. verloren.

Ob auf allen Walzmühlen quantitativ ausgemahlen wird, kann ich nicht sagen, da keine Nachrichten darüber vorhanden sind.

Auf der Pester Walzmühle werden nach der Angabe der Direction 14 verschiedene Producte aus dem Waizen dargestellt, und war der, welcher das Material zur Untersuchung lieferte, aus $^2/_3$ Theifs- und $^1/_3$ Banaterwaizen gemischt. Die Analyse desselben ergab :

Waizenkorn :

Wasser	10,511	
Asche	1,505	
Stickstoff	2,239	(N bei 100° getrocknet 2,503)
Stärke	65,407	

Die Asche des Korns enthielt in 100 Theilen :

Fe^2O^3	0,404
CaO	4,275
MgO	14,862
KO	31,825
NaO	1,016
PO^5	49,902
SO^3	0,101
Cl	0,086
	102,471.

Der Stickstoffgehalt auf Kleber berechnet nach der Annahme, dafs derselbe 15,6 pC. Stickstoff enthält, giebt im gewöhnlichen Korn 14,352 und bei 100° getrocknet 16,044 pC.

Als Zusammensetzung des Korns ergiebt sich:

Wasser	10,511
Asche	1,505
Kleber	14,352
Stärke	65,407
Fett u. Holzfaser	8,225
	100,000.

Demnach bleibt für Holzfaser 8,225 übrig. Gefunden wurde für Holzfaser 7,144. Zucker konnte direct nicht nachgewiesen werden.

Betrachtet man das Waizenkorn mikroscopisch, so kann man leicht drei Hauptschichten unterscheiden, von denen die erste das Pericarpium oder die Hülle ist, welche an der Spitze mit einem Schopf kleiner Haare bekleidet ist. Diese zeigt sich in der äufseren Schicht ohne zellige Structur, doch schliefst sich nach innen eine Reihe kleiner Zellen an. Dann folgt eine Reihe grofser Zellen, das Perisperm oder Eiweifsschicht, jedoch ist in diesem kein Stärkemehl nachzuweisen. Das Innere ist mit grofsen stärkehaltigen Zellen ausgefüllt, deren Dichtigkeit von innen nach aufsen zunimmt. Wird nun das Korn gemahlen, so werden zuerst die weichsten Theile desselben, das ist der innerste Theil, zerrissen und liefern so das weifseste und zarteste Mehl. Die folgenden Sorten sind immer dunkeler, da dieselben von den härteren und gefärbteren Theilen des Korns mehr enthalten. Die äufsersten Hüllen werden, da ihre Zähigkeit ein völliges Vermahlen unmöglich macht, als Kleie ausgeschieden.

Bevor das Korn gemahlen wird, werden auf einem Steingange die aufsen befindlichen Theile, als Haare, Keime, Wurzelfasern und ein Theil der äufsersten Hülle, als Spitzen oder Koppstaub entfernt. Aus dem so präparirten Waizen sind

A u. B die Kochgriese, 0, 1, 2, 3 die Auszugmehle, 4 und 5 die Semmelmehle, 6 und 7 die Brodmehle, 8 das Schwarzmehl und 9 und 10 die Kleien gewonnen. Die Mehle sind so weit wie möglich mit Walzen gemahlen, und der Rest, welcher den Walzen widerstand, auf einem Steingange ausgemahlen.

Nach Procenten ist die Ausbeute folgende :

A u. B.	0,489	Kochgriese
0	3,144	Auszugmehle.
1	2,635	
2	5,291	
3	7,165	
4	14,757	Semmelmehle.
5	17,925	
6	15,419	Brodmehle.
7	6,805	
8	2,576	Schwarzmehl.
9	9,516	Kleien.
10	9,000	
11	1,290	Koppstaub.
	3,988	Verstaubt.
	100,000.	

Im Ganzen also :

Für Griese und Auszugmehle	18,724
Semmelmehle . . .	32,682
Brodmehle	22,224
Schwarzmehl . . .	2,576
Kleien	18,516
Abfall	1,290
Verstaubt	3,988
	100,000.

Bei der Analyse wurde hauptsächlich auf Wasser, Asche, Stickstoff und Stärke Rücksicht genommen. Die Asche wurde kieselsäurefrei berechnet, da der SiO^2-Gehalt in den einzelnen Mehlen zu gering war, um gewogen werden zu können. Aus dem Stickstoffgehalt ist der Kleber- und Eiweifsgehalt

berechnet, da eine quantitative Trennung derselben auf nassem Wege nicht gelang. Nach den verschiedenen Analysen enthält der Kleber und das Pflanzeneiweifs 15,6 pC. Stickstoff und es ist diese Zahl den Berechnungen zu Grunde gelegt. Die Stärke wurde ebenfalls indirect bestimmt, indem dieselbe durch SO^3 in Zucker übergeführt und mit alkalischer Kupferlösung titrirt wurde. Die Operation nach Fresenius in zugeschmolzenen Glasröhren im siedenden Kochsalzbade ausgeführt, welches eine Temperatur von 109° C. hatte, gab die besten Resultate. Gegenversuche, durch Kochen im Kolben, zeigten bei weitem nicht dieselben Resultate, da bereits nach einer Stunde die Stärke verschwunden, aber nach dreistündigem Kochen noch nicht so viel Zucker gebildet war, wie in den zugeschmolzenen Glasröhren. Zur Controle wurden immer zwei Röhren eingesetzt und die eine nach drei, die andere nach sechs Stunden untersucht. Es zeigte sich, dafs in einigen Fällen eine Abnahme, in den meisten eine Zunahme von höchstens 1 pC. stattgefunden hatte. Eine absolute Genauigkeit hat die Zuckerbestimmung nicht, da der Punkt, wo das Kupfer ausgefällt wird, sehr schwierig zu bestimmen ist.

In je 100 Theilen Mehl ist enthalten :

	Wasser	Asche	Stickstoff bei 100°	Stickstoff im gewöhnlichen Mehl	Stärke
A	11,050	0,398	2,089	1,858	69,983
B	11,545	0,386	1,874	1,658	69,530
0	10,077	0,380	2,011	1,808	72,145
1	10,618	0,416	2,071	1,851	71,017
2	10,492	0,452	2,087	1,868	68,867
3	10,142	0,481	2,122	1,907	68,386
4	10,421	0,586	2,212	1,981	67,302
5	10,544	0,611	2,435	2,178	67,176
6	10,748	0,764	2,611	2,329	65,631
7	10,674	1,176	2,788	2,491	61,773
8	9,527	1,549	2,570	2,325	61,031
9	10,690	5,240	2,518	2,249	45,838
10	11,150	5,680	2,513	2,233	41,453
11	9,235	2,648	2,616	2,375	0

In 100 Theilen Asche sind enthalten :

	A	B	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe^2O^3	0,525	0,583	0,630	0,643	0,627	0,635	0,596	0,570	0,334	0,425	0,484	0,208	0,436	1,671
CaO	7,296	7,718	8,057	7,946	7,454	7,094	6,798	6,791	6,626	5,536	4,741	2,747	2,502	8,203
MgO	6,899	6,857	7,008	7,105	7,795	8,343	9,924	10,574	10,870	12,284	12,947	16,861	17,349	13,023
KO	34,663	34,669	35,482	35,285	34,254	33,876	32,715	32,239	30,386	30,314	30,299	30,672	30,142	31,489
NaO	0,988	0,891	0,744	0,675	0,678	0,690	0,650	0,726	0,946	1,260	0,974	0,701	1,080	2,144
PO^5	49,721	49,218	48,896	48,976	49,519	49,306	50,056	50,187	50,146	50,204	50,173	50,152	49,112	44,054
	100,092	99,936	100,125	100,428	100,327	100,344	100,739	100,087	99,308	99,973	99,618	101,341	101,621	100,584

Der Stickstoffgehalt auf Kleber berechnet ist

a. im gewöhnlichen Mehl

b. im bei 100° getrockneten Mehl

	A	B	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a.	11,910	10,628	11,520	11,865	11,974	12,224	12,699	13,961	14,872	15,968	14,904	14,417	14,314	15,224
b.	13,396	12,012	12,891	13,275	13,378	13,602	14,179	15,609	16,737	17,871	16,474	16,141	16,109	16,769

Reducirt man obige Zahlen auf 100 Theile Korn, so ergiebt sich nach den vorher erwähnten Procentsätzen der Mehlausbeute folgende Zusammensetzung :

	A u. B pC.	0 pC.	1 pC.	2 pC.	3 pC.	4 pC.	5 pC.	6 pC.	7 pC.	8 pC.	9 pC.	10 pC.	11 pC.	Summa	Gefunden		Verhältnifs der Phosphorsäure zum Stickstoff
A u. B	0,489	3,144	2,635	5,291	7,165	14,757	17,925	15,419	6,805	2,576	9,516	9,000	1,290				
Asche	0,0019	0,0121	0,0109	0,0239	0,0344	0,0864	0,1095	0,1178	0,0800	0,0349	0,4886	0,5112	0,0341	1,4611	1,505	— 0,043	A u. B 100 : 944
a. Stickstoff bei 100°	0,0096	0,0663	0,0545	0,1051	0,1520	0,3264	0,4364	0,4035	0,1897	0,0662	0,2396	0,2561	0,0317	2,3066	2,503	— 0,197	0 100 : 1010
b. Stickstoff im gewöhnlichen Mehl	0,0085	0,0596	0,0487	0,0940	0,1365	0,2923	0,3903	0,3592	0,1694	0,0598	0,2139	0,2008	0,0287	2,0617	2,2399	—0,178	1 100 : 911
a. Kleber	0,0629	0,4254	0,3498	0,6739	0,9744	2,0924	2,7979	2,5807	1,2141	0,4285	1,5359	1,4427	0,2035	14,7781	16,044	—2,266	2 100 : 796
b. Kleber	0,0557	0,3824	0,3128	0,6028	0,8705	1,8744	2,5094	2,3036	1,0867	0,3885	1,3712	1,2921	0,1842	13,2097	14,351	—1,142	3 100 : 807
Stärke	0,341	2,268	2,238	3,543	4,899	9,931	12,031	10,119	4,203	1,575	4,261	3,750		58,948	65,407	— 6,459	4 100 : 676
																	5 100 : 710
																	6 100 : 601
																	7 100 : 422
CaO	0,00014	0,00104	0,00086	0,00178	0,00244	0,00587	0,00744	0,00780	0,00442	0,00165	0,01342	0,01279	0,00279	0,06584	0,06245	— 0,00339	8 100 : 328
MgO	0,00013	0,00085	0,00077	0,00186	0,00287	0,00857	0,01158	0,01280	0,00978	0,00452	0,08238	0,08865	0,00444	0,22367	0,22920	— 0,00553	9 100 : 87
KO	0,00065	0,00429	0,00384	0,00828	0,01165	0,02826	0,03580	0,03573	0,02425	0,01057	0,15006	0,15408	0,01074	0,47897	0,47770	+ 0,00127	10 100 : 85
PO^5	0,00090	0,00595	0,00531	0,01183	0,01696	0,04325	0,05495	0,05972	0,04016	0,01851	0,24505	0,24106	0,01502	0,75103	0,75887	0,00784	11 100 : 121
																	12 100 : 295 im ganzen Weizen.

Das Verhältnifs der Hauptnährsalze, als Kalk, Magnesia, Kali und Phosphorsäure in den verschiedenen Mehlen stellt sich :

Demnach ging verloren

Asche 0,043
Kleber 1,142 } 7,644.
Stärke 6,459

(Verstäubt wurden 3,988 Mehl, also wurde weniger circa 3,8 pC. gefunden.) Die Differenz ist im Stärkegehalt zu suchen, da der Punkt, wo alle Stärke und Dextrin in Zucker verwandelt ist, nicht genau bestimmt werden kann.

Ferner wurde eine Mehlprobe untersucht, welche noch alle Kleie enthielt und deren Zusammensetzung fast völlig dem des ganzen Korns gleicht. Es wurde gefunden:

Wasser	10,743							
Stickstoff	2,506							
Stärke	64,475	Fe^2O^3	CaO	MgO	KO	NaO	PO^5	
Asche	1,503 mit	0,852	4,246	14,721	31,898	0,704	49,720	= 102,141

Ein anderes Mehl des ganzen Korns, aus welchem 13 pC. Kleie abgesondert war, entsprach folgender Zusammensetzung:

Wasser	10,548							
Stickstoff	2,518							
Stärke	65,660	Fe^2O^3	CaO	MgO	KO	NaO	PO^5	
Asche	1,032 worin	1,338	5,085	12,425	31,456	1,878	48,761	= 100,943

Vergleicht man nun die Analysen, so findet eine bedeutende Zunahme der Asche statt, je gröber das Mehl wird und in dieser fast proportional eine Abnahme des Kalk- und Kaligehalts und Zunahme des Magnesiagehalts. Der Stickstoffgehalt steigt bis zu den Brodmehlen und nimmt bei den Kleien wieder ab, jedoch beträgt der Unterschied nur 0,8 pC. Der Wassergehalt ist nur geringen Schwankungen unterworfen und ist überall das Korn als sehr gut getrocknet anzusehen, da die meisten Analysen sonst mehr Wasser anzeigen.

Hinsichtlich des Stärkegehalts wage ich nicht etwas Bestimmtes festzustellen, da der Verlust von circa 3 pC. mir zu hoch ist *).

*) Ich verdanke das Material zu dieser Untersuchung, die durch Herrn Dempwolf (damals mein Assistent) in meinem Laboratorium ausgeführt wurde, der Güte der Direction der Pester Walzmühle, ebenso die sehr interessante Angabe über die durchschnittliche Ausbeute an den verschiedenen Mehlproducten, wie sie bei der Vermahlung im Grofsen von 100 Korn im Verlaufe eines Jahresbetriebes erhalten worden sind. Ich bin der Direction der Pester Walzmühle den gröfsten Dank für ihre Mittheilungen und ihre Unterstützung dieser Untersuchung schuldig, welche Gelegenheit dargeboten hat, über die Vertheilung der Kornbestandtheile bei der Verwandlung des Korns in Mehl ins Klare zu kommen. Die Analysen ergeben, dafs in Beziehung auf ihren Nährwerth die Mehlsorten der Pester Walzmühle den ersten Rang einnehmen; sie sind von der gröfsten Schönheit und übertreffen an Brodausbeute bei weitem alle anderen Mehlsorten, die mir in die Hände gekommen sind. *J. v. L.*

Ueber die latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks;

von *C. Marignac* *).

Das chlorwasserstoffsaure Ammoniak nimmt, wenn durch die Wärme verflüchtigt, einen doppelt so grofsen Raum ein, als der von einer Theorie geforderte ist, welche seit einigen Jahren eine grofse Zahl von Anhängern hat. Hat man diese Thatsache einer Anomalie in der physikalischen Constitution dieses Dampfes zuzuschreiben oder soll man sie durch ein Zerfallen dieser Verbindung in ihre Bestandtheile erklären, indem man auf diese Verbindung, aus Gründen der Analogie, die schöne Entdeckung von H. Sainte-Claire Deville anwendet, nach welcher die meisten von den Verbindungen, die man sonst als die beständigsten betrachtete, durch die Hitze zersetzt werden?

Man verdankt diesem Forscher einen sinnreichen Versuch, welcher beweist, dafs jedenfalls die Zersetzung des Salmiaks keine vollständige wäre. Das Ammoniakgas und das Chlorwasserstoffgas, auf 360° erhitzt und in einem selbst auf diese Temperatur erhitzten Raume zusammengebracht, lassen ihre Vereinigung an einer Wärmeentwickelung erkennen, welche das Thermometer bis oberhalb 390° steigen macht. Es ist somit unmöglich anzunehmen, dafs in dem Salmiakdampf von 360° die Bestandtheile dieses Salzes vollständig im freien Zustande vorhanden sein sollten. Aber es ist hierdurch nicht bewiesen, dafs nicht bei dieser Temperatur eine partielle Zersetzung vorhanden sei, von hinlänglichem Betrage dafür, dafs sich zugleich die bei der Mischung der

*) Compt. rend. LXVII, 877.

beiden Gase beobachtete Wärmeentwickelung und die geringe Dampfdichte des Salmiaks erkläre.

Unter den Versuchen, welche, wenn auch nicht diese interessante Frage mit Bestimmtheit entscheiden, doch auf die Beantwortung derselben einiges Licht werfen könnten, dürfte einer der wichtigsten vielleicht in der Ermittelung der latenten Verflüchtigungswärme des Salmiaks bestehen. Wenn nämlich diese Verflüchtigung einfach auf einer Veränderung des Aggregatzustandes beruht, so dürfte sie nur eine Wärmemenge absorbiren, welche der für die Bewirkung derselben Zustandsänderung bei anderen zusammengesetzten Körpern nöthigen vergleichbar wäre. Wenn sie hingegen von einer, mehr oder weniger vollständigen chemischen Zersetzung begleitet ist, so müfste sie eine viel beträchtlichere Wärmemenge erfordern, welche nur wenig verschieden wäre von der, die sich aus der chemischen Verbindung des Ammoniakgases mit der Chlorwasserstoffsäure ergiebt.

Diese Betrachtungen haben mich veranlafst, diese Ermittelung zu versuchen. Aber dieselbe bietet solche Schwierigkeiten, dafs ich die von mir erhaltenen Resultate nur als eine grobe Annäherung gebend mittheilen kann, welche indessen, in meinen Augen, für den von mir beabsichtigten Zweck eine hinreichende ist.

Das gewöhnlich für die Ermittelung der latenten Dampfwärmen in Anwendung gebrachte Verfahren ist für den vorliegenden Fall nicht brauchbar. Es ist nämlich unmöglich, den Salmiakdampf aus dem Gefäfs, in welchem er sich bildet, in einen als Calorimeter dienenden Recipienten eintreten zu lassen. Sobald dieser Dampf nicht mehr mit Wandungen, die auf 350° erhitzt sind, in Berührung ist, verdichtet er sich zu einem festen Körper und verstopft er bald die Röhren, selbst die weitesten.

Ich habe versucht, das Problem umzukehren, und die für die Verflüchtigung des Salzes an freier Luft verbrauchte Wärmemenge zu messen, in Vergleichung mit der, welche man zur Verflüchtigung von Wasser unter denselben Umständen anwenden müfste.

Der Apparat, dessen ich mich bedient habe, besteht aus einem massiven gufseisernen Cylinder, in welchen, symmetrisch um die Axe, drei Höhlungen gebohrt sind, von welchen die eine ein Luftthermometer, die beiden anderen die zu verflüchtigende Substanz aufzunehmen bestimmt sind.

Der, vorher zum Rothglühen erhitzte gufseiserne Cylinder wird in einen Behälter mit möglichst schlecht leitenden Wandungen gebracht, so jedoch, dafs seine obere Fläche der Luft ausgesetzt bleibt.

Die zu verflüchtigende Substanz wird, in dünnwandige Röhren aus Glas oder Silber gebracht, in die Höhlungen des Cylinders in dem Augenblicke eingeführt, in welchem derselbe eine bestimmte Temperatur, 500° z. B., angenommen hat. Man nimmt die Röhren wieder heraus, wenn das Thermometer 420° zeigt; der Gewichtsverlust, welchen sie erlitten haben, läfst die Menge der verflüchtigten Substanz ersehen.

Andererseits lehrt die Untersuchung des Ganges der Erkaltung des Apparates, angestellt durch zahlreiche Versuche, bei welchen bald der Cylinder keine zu verflüchtigende Substanz in seinem Innern enthält, bald ein Theil seiner Wärme zum Erhitzen und Verflüchtigen von Wasser oder einer anderen verflüchtigbaren Substanz verwendet wird, gewifs nicht genau aber doch mit einiger Annäherung die Wärmemenge zu berechnen, welche in jedem Falle im Innern desselben verbraucht wird.

Aber ich mufs mich hier darauf beschränken, das Princip des von mir angewendeten Apparates anzugeben, und mufs auf die von mir veröffentlichte gröfsere Abhand-

lung *) in Beziehung darauf verweisen, welche Vorsichtsmafsregeln approximative Resultate zu erhalten gestatten, und wie grofs die bei diesem Verfahren unvermeidlichen Fehler sind.

Indem ich in der angedeuteten Weise mit Salmiak operirte, fand ich für seine latente Verflüchtigungswärme, für 1 Grm. des Salzes, 706 Wärmeeinheiten, mit einer grofsen Wahrscheinlichkeit, dafs der wahre Werth zwischen 617 und 818 liege.

Die Gröfse dieser Zahl, vergleicht man sie mit den latenten Verflüchtigungswärmen der verschiedenen Verbindungen, für welche dieselben bekannt sind, und andererseits die Uebereinstimmung dieser Zahl mit derjenigen, welche die Verbindungswärme für das Ammoniakgas und das Chlorwasserstoffgas **) ausdrückt, machen es, wie ich glaube, sehr wahrscheinlich, dafs der Salmiak in der That bei dem Uebergang in den Dampfzustand grofsentheils in seine Bestandtheile zerfällt.

Um diese Schlufsfolgerung noch mehr zu befestigen und mich davon zu überzeugen, dafs die Höhe dieser Resultate nicht etwa allein auf der Unvollkommenheit des angewendeten Verfahrens beruhe, habe ich versucht, dasselbe zur Ermittelung der latenten Wärmen einiger anderer Substanzen anzuwenden. Aber da ich für jede der letzteren nur eine kleine Zahl von Versuchen ausgeführt habe, so führe ich die Resultate an, ohne darauf einen anderen Werth zu legen, als den, zu constatiren, dafs mein Verfahren nicht nothwendig

---

*) Archives des sciences physiques et naturelles, Novembre 1868 (XXXIII, 169). *D. R.*

**) Diese Verbindungswärme ist nach Favre und Silbermann = 743,5 Wärmeeinheiten bei gewöhnlicher Temperatur; sie wäre = 715 für die Temperatur von 350°.

zu sehr hohen Zahlen für alle die Körper führt, welche dem Salmiak nach ihren physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt oder festem Aggregatzustand) näher stehen.

Quecksilber, 103 bis 106. Dieses Resultat ist als ein Maximum zu betrachten, sofern ein erheblicher Theil des Dampfes sich an der Mündung der Röhren selbst verdichtet und in Tröpfchen in das Innere zurückfällt.

Quecksilberchlorür, 72 bis 131, je nachdem man der im Innern der Röhren verflüchtigten aber an ihrer Mündung verdichteten Portion der Verbindung Rechnung trägt oder nicht. Diese Schwierigkeit zeigt sich für den Salmiak nicht, dessen äufserst dünne und leichte Rauchwolken durch die Bewegung der Luft leicht fortgeführt werden.

Quecksilberchlorid, 28 bis 45. In diesen Zahlen sind die latente Schmelzwärme und die latente Verflüchtigungswärme zusammen enthalten.

Schwefelsäurehydrat, 297 bis 342. Die Höhe dieser Zahlen scheint die Annahme eines Zerfallens dieser Säure zu rechtfertigen, wie sie von Wanklyn und Robinson auf Grund ihrer Versuche über die Diffusion des Dampfes gemacht worden ist. Es läfst sich aufserdem bemerken, dafs diese Verflüchtigungswärme mit der Verbindungswärme für Schwefelsäure-Anhydrid und Wasser genau stimmen würde.

Ich mufs zum Schlusse noch hervorheben, dafs, wenn ich von dem Zerfallen des Salmiaks oder der Schwefelsäure spreche, ich diesem Ausdruck nur die Bedeutung beilege, welche ihm H. Sainte-Claire Deville gegeben hat: nämlich die einer theilweisen Zersetzung, welche aus einem mit der Temperatur sich ändernden Gleichgewichtszustand zwischen den Bestandtheilen eines Körpers und der Verbindung, welche sie zu bilden streben, hervorgeht. Das Princip meiner Versuche selbst, und mehr noch die für ihre Resul-

tate obwaltende Unsicherheit, gestattet in keiner Weise, aus ihnen zu schliefsen, dafs vollständige Zersetzung stattgefunden habe, welche innerhalb der bei meinen Versuchen erreichten Temperaturen anzunehmen mir übrigens unmöglich scheint.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Prof. Reichardt in Jena.

Ueber die Gummisäure und deren Verbindungen;

von Dr. *G. Felsko* aus Riga *).

Die *Gummisäure* wurde von E. Reichardt 1863 nachgewiesen und so benannt, weil sie neben einem gummiähnlichen Körper bei der Einwirkung des Kupferoxyds auf Traubenzucker in alkalischer Lösung auftritt.

Reichardt **) gab der Gummisäure die Formel $C^6H^5O^{10}$, dem Gummi $C^{12}H^{13}O^{13}$, und erklärte die Zersetzung des Traubenzuckers durch

1 Aeq.	Traubenzucker	$C^{24}H^{24}O^{24}$
20 „	CuO	$O^{20}Cu^{20}$
		$C^{24}H^{24}O^{44}Cu^{20}$

geben :

1 Aeq.	Gummi	$C^{12}H^{13}O^{13}$
2 „	Gummisäure	$C^{12}H^{10}O^{20}$
1 „	Wasser	H O
10 „	Cu^2O	$O^{10}Cu^{20}$
		$C^{24}H^{24}O^{44}Cu^{20}$.

*) Auszug aus der Doctordissertation desselben.

**) Diese Annalen CXXVII, 297.

Um die einzelnen Producte geeigneter scheiden zu können, wurden Traubenzucker und essigsaures Kupferoxyd gewählt und mit der nothwendigen überschüssigen Menge Natron bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur behandelt; auf 10 Grm. Traubenzucker kommen 50,73 Grm. essigsaures Kupferoxyd. Nach der rasch verlaufenden Einwirkung wurde aus dem möglichst farblosen Filtrate die Säure entweder mit essigsaurem Bleioxyd oder mit Chlorbaryum gefällt; nach der Trennung der Säure wird das Gummi durch Niederschlagen mit basisch-essigsaurem Bleioxyd oder essigsaurem Bleioxyd mit Ammoniak erhalten.

Reichardt stellte dar und untersuchte folgende Salze der Gummisäure :

$2\,CaO,\ C^6H^5O^{10} + 2\,HO$
$2\,BaO,\ C^6H^5O^{10} + HO$
$3\,PbO,\ C^6H^5O^{10} + 3\,HO$
$2\,AgO,\ C^6H^5O^{10}$

und die Gummiverbindungen :

$5\,NaO,\ 3\,C^{12}H^{10}O^{13}$
$7\,BaO,\ 6\,C^{12}H^{10}O^{13}$.

Aufserdem erhielt Reichardt die Gummisäure im wasserfreien Zustande krystallisirt.

A. Beyer *) erhielt bei der Untersuchung desselben Vorgangs ein weiteres Zersetzungsproduct der Gummisäure, welches er Oxygummisäure nannte, von der Zusammensetzung $C^4H^5O^{11}$ oder $C^4H^3O^9 + 2\,HO$, und untersuchte die Salze :

$2\,BaO,\ C^4H^3O^9$ und
$2\,AgO,\ C^4H^3O^9$.

Beyer glaubte, diese Säure als ein weiteres Oxydationsproduct ansehen zu können, welches bei weitergehender gleicher Umsetzung endlich zur Oxalsäure führen würde.

---

*) Diese Annalen CXXXI, 353.

Darstellung der Gummisäure. — Die Anwendung des essigsauren Kupferoxyds bei der Zersetzung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung hat unbedingt Vortheile, namentlich wegen der sonst nicht hinderlichen Essigsäure, aber auch den Nachtheil, dafs man mit grofsen Massen Flüssigkeit arbeiten mufs und verhältnifsmäfsig weniger Ausbeute erhält, da die Salze der Gummisäure, analog dem Verhalten der ähnlichen Säuren, nicht schwer löslich sind und so bei mehr Flüssigkeit auch mehr in Lösung bleiben werden.

Als sehr geeignet schien mir das Kupferchlorid, da man hier nach Gutdünken concentrirte Lösung wählen, überhaupt den Vorgang besser reguliren kann, hinsichtlich der Flüssigkeitsmassen. Die gegenseitige Einwirkung verlief dabei sehr rasch, lieferte aber an Stelle der Gummisäure trotz gröfster Vorsicht stets *Oxalsäure*, oder es traten nur kleine Mengen von Gummisäure neben der *Oxalsäure* auf. Diese durch Concentration der Flüssigkeiten besonders bewirkte weitergehende Oxydation erwies demnach die Vermuthung Beyer's als richtig, da schliefslich bei einigermafsen gesteigerter Temperatur oder überhaupt beschleunigter Einwirkung nur Oxalsäure nachgewiesen werden konnte.

Um die *Gummisäure* zu erhalten wurde demgemäfs zu der ursprünglich von Reichardt angegebenen Verwendung des essigsauren Kupferoxyds zurückgegriffen und dieselbe unter allen Verhältnissen auch als die zweckmäfsigste Bereitungsmethode von Neuem erwiesen.

Bei vorsichtiger Beobachtung der Temperatur und Vermeidung eines stärkeren Uebermafses von Alkali verläuft die Bildung und Abscheidung des Kupferoxyduls sehr gleichmäfsig und schnell, und mufs das Filtrat möglichst farblos erhalten werden. Zur Fällung der *Gummisäure* wurde essigsaures Bleioxyd in ganz schwach essigsaurer Lösung ver-

wendet; nach dem möglichst vollständigen Auswaschen des Bleiniederschlags wurde derselbe sodann durch Schwefelwasserstoff zerlegt; das Auswaschen geschieht am Besten mit heifsem Wasser. Das vom Schwefelblei erhaltene Filtrat mufs sodann nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen in sehr mäfsiger Wärme eingedunstet werden, um Zersetzungen zu vermeiden. Man erhält endlich die Säure in Form einer syrupdicken Flüssigkeit, aus welcher sich, oft erst nach langem Stehen, Krystalle ausscheiden. Ist Oxalsäure zugegen, so krystallisirt dieselbe weit früher und gewöhnlich ganz vollständig aus.

Gummisäurehydrat, $C^6H^5O^{10} + 3\,HO + 6\,aq.$ — Die syrupdicke Flüssigkeit von hellgelber Farbe, welche bei dem Eindunsten der Gummisäure zuerst hinterbleibt, ist sehr constant, und nur ganz langsam, oft erst nach monatelangem Stehen, scheiden sich Krystalle des später zu besprechenden Anhydrides der Säure aus. Die flüssige Säure besitzt einen intensiv sauren Geschmack, analog der Weinsäure; bei circa 120° C. entwickeln sich saure brenzliche Dämpfe, später tritt unter Verkohlung der Geruch nach verbrennenden Kohlehydraten auf. In Wasser und Alkohol ist die Säure in allen Verhältnissen mischbar; die Polarisationsebene wird schwach nach Links abgelenkt.

Mit Chlorcalcium entsteht direct keine Fällung, erst aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung; der Niederschlag ist in Essigsäure leicht, in Ammoniak unlöslich. Kalkwasser fällt direct gummisauren Kalk. Eisenchlorid giebt mit der Gummisäure und deren löslichen Salzen keine Fällung, dieselbe tritt aber nach Zusatz von Alkohol als gelbbräunlicher Niederschlag auf. Platin- und Silberlösungen werden durch die Säure leicht reducirt.

Die flüssige Säure der Elementaranalyse unterworfen ergab :

0,200 Grm. derselben über Chlorcalcium bis zur bleibenden Syrupconsistenz eingedunstet gaben 0,131 CO^2 = 17,87 pC. C und 0,132 HO = 7,33 pC. H.

	berechnet	gefunden
C	17,83	17,87
H	6,93	7,33
O	75,24	74,80.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C^6H^{14}O^{19}$ oder nach den später vorzuführenden Salzen $C^6H^5O^{10} + 3HO + 6$ aq.

Gummisäureanhydrid, $C^6H^5O^{10}$. — Nach oft langem Stehen der flüssigen Gummisäure krystallisiren rhombische Prismen, theils gut ausgebildet, theils weniger. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; die Lösung lenkt gleichfalls die Polarisationsebene nach Links ab; nach längerem Stehen nimmt die Ablenkung etwas zu, bleibt aber dann constant. Die Reactionen sind denjenigen der Gummisäure gleich.

Bei langsam bis zu 110° C. gesteigerter Temperatur entweicht kein Wasser; zwischen 110 und 120° C. treten saure brenzliche Dämpfe auf, bei 140 bis 150° C. schmilzt die Masse, bei 160 bis 190° tritt Schwärzung ein, fortwährend unter Zunahme der brenzlichen sauren Dämpfe; endlich hinterbleibt ein kohliger aufgeblähter Rückstand, unlöslich in Wasser und verdünnter Säure.

I. 0,240 Grm. der Krystalle gaben 0,2655 CO^2 = 30,19 pC. C und 0,092 HO = 4,25 pC. H.

II. 0,218 Grm. gaben 0,237 CO^2 und 0,075 HO = 29,67 pC. C und 3,82 pC. H.

III. 0,281 Grm. gaben 0,309 CO^2 und 0,100 HO = 29,98 pC. C und 3,95 pC. H.

		gefunden		
	berechnet	I.	II.	III.
C	29,75	30,19	29,67	29,98
H	4,13	4,25	3,82	3,95
O	66,12	—	—	—

entsprechend der Formel $C^6H^5O^{10}$, wie sie von Reichardt festgestellt wurde.

Nach den folgenden Untersuchungen sind diese Krystalle als das Anhydrid der syrupdicken Gummisäure zu bezeichnen, welche für gewöhnlich dreibasisch auftritt, nach dem mehrfach erhaltenen Silbersalze $2\,AgO, C^6H^5O^{10}$ (Reichardt) aber auch zweibasisch erhalten werden kann.

Salze der Gummisäure.

$3\,KO, C^6H^5O^{10} + 3\,HO$. — Man sättigt die wässerige Lösung der Gummisäure mit kohlensaurem Kali; bei langsamem Verdunsten scheiden sich weifse Krystalle ab, unter dem Mikroscope in ziemlich verästelten Gruppen sichtbar. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, Zusatz von Alkohol scheidet es nur allmälig krystallinisch ab. Chlorcalcium und salpetersaures Silberoxyd geben sofort Niederschläge.

0,220 Grm. Salz gaben 0,108 KO = 49,118 pC. Die Formel $3\,KO, C^6H^5O^{10} + 3\,HO$ verlangt 49,1 pC.

$2\,KO, C^6H^5O^{10} + 5\,HO$. — Wird erhalten, wenn man dem obigen neutralen Salze dieselbe zur Neutralisation verbrauchte Menge Säure zufügt. Es scheiden sich allmälig weifse Krystalle ab, welche in Wasser leicht löslich sind, schwach sauer reagiren und durch Alkohol leichter krystallinisch wieder gefällt werden können. Chlorcalcium wird erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt, salpetersaures Silberoxyd sofort.

0,1845 Grm. des Salzes gaben 0,06613 KO = 35,84 pC.; $2\,KO, C^6H^5O^{10} + 5\,HO$ verlangt 36,2 pC.

Bei 93° C. konnte 1 At. Wasser ausgetrieben werden, höhere Temperatur bewirkte Zersetzung.

Beide Kalisalze verbrennen unter starkem Aufblähen und dem starken Geruch nach verbrennenden Kohlehydraten nur sehr langsam.

3 NaO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO. — Die Bereitung der Natronsalze geschieht analog der der beiden Kaliverbindungen; nur sind die Natronsalze leichter löslich, oder schwieriger krystallisirbar, und weniger durch Alkohol fällbar.

0,182 Grm. gaben 0,123 NaO, CO^2 = 39,63 pC. NaO; die Formel 3 NaO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO verlangt 40,0 pC.

2 NaO, HO, $C^6H^5O^{10}$. — Leichter löslich und schwieriger krystallisirbar, als das entsprechende Kalisalz, weshalb auch sehr leicht noch Verunreinigungen der Krystalle anhaften. Chlorcalcium bewirkt auch hier erst eine Fällung nach Zusatz von Ammoniak; Silbersalz wird direct gefällt.

0,163 Grm. gaben 0,091 NaO, CO^2 = 32,73 pC. NaO; die Formel 2 NaO, $C^6H^5O^{10}$ + HO verlangt 32,4 pC.

KO, NaO, HO, $C^6H^5O^{10}$. — Mischt man die gesättigten Lösungen der Gummisäure durch Natron und Kali zu gleichen Theilen und läfst das Gemisch langsam verdunsten, so krystallisirt das Salz allmälig in weifsen körnigen oder blätterigen Gestalten. Chlorcalcium fällt erst nach Zusatz von Ammoniak.

0,278 Grm. des Doppelsalzes gaben 0,332 KCl + $PtCl^2$ = 23,05 pC. KO und 0,0688 NaO, CO^2 = 14,49 pC. NaO; die Formel KO, NaO, HO, $C^6H^5O^{10}$ verlangt 22,6 pC. KO und 14,9 pC. NaO.

2 LO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO. — Durch Neutralisation der Gummisäure mit LO, CO^2 und allmälige Verdunstung der Lösung konnten keine Krystalle erhalten werden; dagegen schied sich nach Zusatz von mehr Säure das saure Lithionsalz in weifsen körnigen, meist regulären Krystallen aus. Die Lösung des Salzes in Wasser wurde, wie bei allen löslichen zweibasischen Salzen beobachtet, durch CaCl direct nicht gefällt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

0,212 Grm. desselben gaben 0,080 LO, CO^2 = 15 pC. LO; die obige Formel verlangt 14,9 pC.

3 H^4NO, $C^6H^5O^{10}$ + 4 HO. — Bei Neutralisation der Säure mit H^3N und Krystallisation scheiden sich nach län-

gerer Zeit weifse feine büschelförmige Krystallnadeln ab, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

0,125 Grm. gaben 0,3595 $H^4NCl + PtCl^2$ = 33,5 pC. H^4NO; die angegebene Formel verlangt 33,2 pC.

2 H^4NO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO. — Auf gewöhnliche Weise durch Zusatz von Säure zu dem neutralen Salze erhalten; krystallisirt, gegenüber den anderen Verbindungen, verhältnifsmäfsig leicht; die Krystalle sind freie lange Nadeln, gewöhnlich in schön geordneten Büscheln gruppirt; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung reagirt schwach sauer und verhält sich analog den anderen zweibasischen Salzen.

0,104 Grm. Salz gaben 0,2055 $H^4NCl + PtCl^2$ = 23,04 pC. H^4NO; die Formel verlangt 22,9 pC.

3 BaO, $C^6H^5O^{10}$ + 6 HO. — Das dreibasische Barytsalz fällt aus ammoniakalischer Lösung der Gummisäure durch Chlorbaryum nieder; der Niederschlag ist in Essigsäure, Salz- und Salpetersäure löslich, wenig löslich in heifsem Wasser und Chlorammonium.

0,121 Grm. Barytsalz, bei 80° getrocknet, gaben 0,088 BaO, CO^2 = 56,44 pC. BaO.

0,164 Grm. gaben 0,120 BaO, CO^2 = 57,1 pC. BaO.

0,125 Grm. gaben 0,092 BaO, CO^2 = 57,1 pC. BaO; die obige Formel verlangt 56,75 pC.

Bei stärkerem Trocknen bis zu 110° C. entweichen 4,5 pC. HO = 2 Aeq., welche der Berechnung nach 4,44 pC. verlangen.

2 BaO, HO, $C^6H^5O^{10}$. — Es ist diefs das von Reichardt erhaltene Barytsalz, aus neutraler oder sehr schwach essigsaurer Lösung der gummisauren Salze durch Chlorbaryum gefällt.

I. 0,203 Grm. gaben 0,142 BaO, CO^2 = 54,2 pC. BaO.

II. 0,161 Grm. gaben 0,114 BaO, CO^2 = 54,97 pC. BaO.

III. 0,2565 Grm. gaben 0,177 BaO, CO^2 = 53,6 pC. BaO.

Die Formel verlangt 54,1 pC. BaO; Reichardt fand 53,9; 54,0; 54,1 pC., ferner 12,4 bis 12,7 pC. C und 1,9; 2,1; 2,7 pC. H. Die Formel 2 BaO, HO, $C^6H^5O^{10}$ verlangt 12,7 pC. C und 2,1 pC. H.

3 CaO, $C^6H^5O^{10}$. — Die Darstellung der nachfolgenden drei- oder zweibasischen Salze ist, wenn nichts Besonderes bemerkt wird, den früheren, hier den Barytverbindungen, völlig gleich. Das neutrale Kalksalz löst sich ziemlich leicht in Essigsäure, sehr leicht in Salz- oder Salpetersäure.

0,124 Grm. gaben 0,089 CaO, CO^2 = 40,24 pC. CaO; obige Formel verlangt 41,0 pC.

2 CaO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO wurde von Reichardt erwiesen; 1 At. Wasser entweicht bei 100° C.

2 SrO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + HO erhielt A. Beyer auf gleiche Weise, wie das Kalksalz. 1 Aeq. HO entweicht bei längerem Trocknen bei 100° C.

Magnesiasalze scheinen langsam krystallinisch sich abzuscheiden, konnten jedoch nicht in der entsprechenden Reinheit gewonnen werden.

Thonerdesalze gaben weder mit Gummisäure noch deren neutralen oder sauren Salzen Abscheidungen.

Schwefelsaures Manganoxydul bewirkte einen Niederschlag in den neutralen gummisauren Salzen, Eisenoxydsalze sowie Chromoxydsalze nicht.

3 CoO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO. — Durch Fällen neutraler gummisaurer Salze mit CaO, NO^5 als rother flockiger Niederschlag erhalten; unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salz- oder Salpetersäure.

0,132 Grm. gaben 0,0595 CoO = 45,07 pC.; die obige Formel verlangt 44,7 pC.

2 NiO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO. — NiO, SO^3 bewirkt nur in neutralen Lösungen der gummisauren Salze eine graugelbe Fällung, löslich im Uebermafs von Essigsäure, leicht in Salpetersäure.

0,098 Grm. gaben 0,033 NiO = 33,67 pC.; obige Formel verlangt 34,0 pC.

3 ZnO, $C^6H^5O^{10}$. — Durch Fällung neutraler Salze mit ZnO, SO^3 als weifser voluminöser Niederschlag erhalten; löslich im Uebermafs des Fällungsmittels, wie in Salpetersäure.

0,072 Grm. gaben 0,036 ZnO = 50,0 pC.; die Formel 3 ZnO, $C^6H^5O^{10}$ verlangt 50,1 pC.

3 CdO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO. — Braungelber voluminöser Niederschlag, aus neutralem Salze durch CdO, SO^3 erhalten; in Essigsäure schwer, leicht löslich in Salpetersäure.

0,073 Grm. gaben 0,042 CdO = 57,53 pC.; die Formel 3 CdO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO verlangt 57,9 pC.

3 CuO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO. — Wird am Besten durch Fällen neutraler gummisaurer Salze mit CuO, SO^3 erhalten als flockiger grüner Niederschlag; im Uebermafs des Fällungsmittels löslich, eben so in Essigsäure, sehr leicht in Salpetersäure.

Die Gummisäure selbst oder die sauren Salze derselben werden durch CuO, SO^3 nicht gefällt.

0,1115 Grm. gaben 0,0465 CuO = 41,70 pC.; obige Formel verlangt 41,7 pC.

3 PbO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO. — Wie das entsprechende Kupfersalz durch essigsaures Bleioxyd erhalten. Der gelblich gefärbte voluminöse Niederschlag ist im Uebermafs von Essigsäure löslich, leicht in Salpetersäure.

0,202 Grm. gaben 0,134 PbO = 66,33 pC.; die Formel 3 PbO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO erfordert 66,8 pC.

Reichardt fand dasselbe dreibasische Salz mit 3 At. Wasser, von denen 1 At. bei 100° C. entwich.

3 SnO, $C^6H^5O^{10}$. — Zinnchlorür bewirkt in saurer wie neutraler gummisaurer Alkalisösung eine gelbe flockige Fällung, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure.

0,108 Grm. gaben 0,0755 SnO^2 = 62,40 pC. SnO; die obige Formel erfordert 62,36 pC.

Zinnchlorid bewirkte in gummisauren Salzen keine Fällung.

Salpetersaures Wismuthoxyd bewirkt in den neutralen gummisauren Salzen einen flockigen bräunlichen Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salpetersäure.

U^2O^3, $C^6H^5O^{10}$ + 6 HO. — Neutrale gummisaure Salzlösungen werden durch salpetersaures Uranoxyd gelblich und flockig gefällt, saure Salze nur sehr wenig; der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure.

0,269 Grm. gummisaures Uranoxyd gaben 0,177 U^3O^4 = 44,68 pC. U^2O^3; obige Formel erfordert 44,9 pC.

Von den *Silbersalzen* erhielt Reichardt nur das zweibasische wasserfreie Salz, weshalb derselbe die Gummisäure als zweibasische Säure betrachtete; man erhält jedoch zwei- wie dreibasische Verbindungen, wasserfrei und wasserhaltig.

Reichardt erhielt die Formel 2 AgO, $C^6H^5O^{10}$; AgO gefunden 66,6 bis 67,1 pC., berechnet 65,7 pC. Nach den auch von mir bestätigten Angaben rührt dieser höhere Gehalt von der so überaus leicht eintretenden Zersetzung dieser Verbindung her. Die Elementaranalyse ergab 10,3 bis 10,4 pC. C und 1,4 pC. H; die Berechnung verlangt 10,2 C und 1,4 H.

3 AgO, $C^6H^5O^{10}$. — Die dreibasische Verbindung fällt durch AgO, NO^5 aus neutralen gummisauren Alkalisalzen zuerst gelb, flockig, sehr bald sich senkend, aber auch unmittelbar sich reducirend. Abschlufs des Lichtes hindert etwas die Zersetzung. Der Niederschlag ist leicht löslich in Salpetersäure.

0,258 Grm. gaben 0,181 Ag = 75,34 pC. AgO; die Formel 3 AgO, $C^6H^5O^{10}$ verlangt 74,2 pC. Der höhere Silbergehalt beruht sicher auf der unvermeidlichen Reduction.

3 AgO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO. — Wird auf gleiche Weise bei Anwendung des wasserhaltigen Ammoniaksalzes 2 H^4NO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO erhalten als weifser flockiger, mehr haltbarer Niederschlag; im Uebrigen den wasserfreien Silbersalzen analog sich verhaltend.

0,1125 Grm. gaben 0,071 Ag = 67,78 pC. AgO; obige Formel erfordert 67,7 pC.

2 AgO, $C^6H^5O^{10}$ + 4 HO. — Entsteht bei directer Fällung der reinen Lösung der Gummisäure durch AgO, NO^5 als weifser ziemlich haltbarer Niederschlag, löslich im Uebermafs von Essigsäure, in Salpetersäure, beim Verbrennen lebhaft verpuffend.

0,123 Grm. gaben 0,0685 Ag = 59,81 pC. AgO; obige Formel verlangt 59,6 pC.

2 HgO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 6 HO. — Analog dem wasserhaltigen Silbersalze fällt HgO, NO^5 die reine Gummisäurelösung gelb und flockig, löslich im Uebermafs von Essigsäure und in Salpetersäure.

0,094 Grm. gaben 0,0545 HgS = 53,93 pC. HgO; obige Formel beansprucht 54,0 pC.

Die Darstellung der Aethersalze in für die Analyse genügender Quantität hinderte leider der Mangel an reiner Gummisäure; jedoch ergaben vorläufige Versuche, dafs bei längerer Erhitzung von Gummisäure mit dem drei- bis vierfachen Volum absoluten Alkohols und nachheriger Behandlung mit BaO, CO^2 sich äthylgummisaure Verbindungen, theils krystallisirend, theils unkrystallinisch, bilden. Eben so gab eine weingeistige Lösung der Gummisäure nach dem Durchleiten von salzsaurem Gas, Neutralisation mit KO, CO^2, Schütteln mit Aether u. s. w. ein krystallisirendes Aethersalz.

Die hier nachgewiesenen Salze der Gummisäure sind demgemäfs folgende :

Neutrale Salze	Saure Salze
3 KO, $C^6H^5O^{10}$ + 3 HO	2 KO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 4 HO
3 NaO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO	2 NaO, HO, $C^6H^5O^{10}$
	2 LO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 4 HO
	NaO, KO, HO, $C^6H^5O^{10}$
3 H^4NO, $C^6H^5O^{10}$ + 4 HO	2 H^4NO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO

Neutrale Salze	Saure Salze
3 BaO, $C^6H^5O^{10}$ + 6 HO	2 BaO, HO, $C^6H^5O^{10}$
3 CaO, $C^6H^5O^{10}$	2 CaO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO
	2 SrO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + HO
3 CoO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO	2 NiO, $C^6H^5O^{10}$ + 3 HO.

Die nächstfolgenden Metalloxyde gaben nur dreibasische Verbindungen :

3 ZnO, $C^6H^5O^{10}$; 3 CdO, $C^6H^5O^{10}$ + 2 HO; 3 CuO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO; 3 PbO, $C^6H^5O^{10}$ + 3 HO; 3 PbO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO; 3 SnO, $C^6H^5O^{10}$; U^2O^3, $C^6H^5O^{10}$ + 6 HO.

Bei den Silbersalzen und dem Quecksilber treten wieder Salze mit 3 und 2 Atomen fixer Basis auf :

3 AgO, $C^6H^5O^{10}$	2 AgO, $C^6H^5O^{10}$
3 AgO, $C^6H^5O^{10}$ + 5 HO	2 AgO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 3 HO
	2 HgO, HO, $C^6H^5O^{10}$ + 6 HO.

Die Gummisäure ist nach den vorliegenden Versuchen eine dreibasische, welche, wie bei den naheliegenden Säuren eben so häufig, an Stelle des einen Atomes fixer Basis leicht Wasser substituirt. Das von Reichardt als Säure aufgeführte krystallisirende Product, $C^6H^5O^{10}$, ist als Anhydrid zu betrachten; es tritt in den Salzen mit 3 At. Wasser oder Basis verbunden auf, und verliert selbst, auch bei höherer Temperatur, kein Wasser.

Beyer beobachtete bei der sehr leicht eintretenden Zersetzung der Gummisäure die von ihm benannte *Oxygummisäure*; mir gelang es einmal, ein Kupfersalz von der Formel 2 CuO, $C^5H^9O^{13}$ zu erhalten, jedoch verhinderte die geringe Menge desselben die weitere Erforschung und erwies nur die am Ende sehr mannigfach möglichen Producte der Umsetzung.

Reichardt fand bei der Einwirkung von Kupferoxyd in alkalischer Lösung auf Milchzucker reichlich Oxalsäure gebildet (Jenaische Zeitschrift für Medicin u. Naturw. Bd. I, 1864, S. 264). Bei 1 Th. Milchzucker und 3,9 Th. Kupfersalz bildete sich die Oxalsäure leicht, bei 2 Th. nicht und

bei mehr als 3,9 Th. sehr leicht. Meine Untersuchung der Zuckerzersetzung in concentrirterer Lösung, durch Kupferchlorid und NaO bewirkt, führte zu dem völlig gleichen Resultate. Selbst bei Anwendung niederer Temperatur bildete sich hierbei aus dem Traubenzucker Oxalsäure.

0,2315 Grm. der krystallisirten Säure gaben 0,157 CO^2 = 18,5 pC. C und 0,106 HO = 5,08 pC. H.

0,245 Grm. gaben 0,169 CO^2 = 18,86 pC. C und 0,117 HO = 5,30 pC. H.

	berechnet	gefunden	
C^2	19,0	18,5	18,9
H^2	4,8	5,0	5,3
O^6	76,2	—	—

Bei der Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd, einer Temperatur von 50 bis 60° C. und keinem zu bedeutenden Uebermafs von Alkali, demnach bei überhaupt vorsichtiger vorschriftmäfsiger Zersetzung, wird die Bildung der Oxalsäure vollständig umgangen.

Nachschrift von E. Reichardt.

Vorstehende Arbeit liegt schon längere Zeit fertig in meinen Händen und wurde nur nicht veröffentlicht, weil ich glaubte, mit einigen weiteren Versuchen beweisen zu können, dafs die Formel der Gummisäure nicht $C^6H^5O^{10}$ oder $C^6H^8O^{15}$, sondern $C^6H^4O^{10}$ und jetzt $C^6H^7O^{13}$ sei, welche in mehr wie einer Hinsicht für die richtige zu halten ist. Die Veröffentlichung von Claus (diese Annalen CXLVII, 114) veranlafst mich jedoch, ohne den gewünschten Schlufs die mir zur Hand liegenden Thatsachen zu bieten.

Die Formel der *Gummisäure* gründet sich nicht allein auf die in meiner ersten Arbeit (diese Annalen CXXVII, 297) angeführten Analysen, sondern namentlich auch auf das gleichzeitige Auftreten des gummiähnlichen Körpers, welchen ich als Kohlehydrat hinstellen mufste, und daraus auch die

Bezeichnung der Säure entlehnte. Traubenzucker = $C^{24}H^{24}O^{24}$ + 20 CuO = 1 Aeq. Gummi = $C^{12}H^{12}O^{13}$, 2 Aeq. Gummisäure = $C^{12}H^{10}O^{20}$, 1 Aeq. Wasser = HO und 10 Aeq. Cu^2O. Bei den Resultaten der Analysen der Säure, nach Felsko des Anhydrides, wie bei den Salzen ändert 1 At. H sehr wenig und stimmt sogar noch besser bei dem Anhydrid und dem von mir gefundenen Silbersalze zu den erhaltenen Zahlen. Würde das s. g. Gummi entsprechend mehr H enthalten, was bei den Untersuchungen derartiger Stoffe, wegen der schwierigen Beschaffung reiner Producte, nur äufserst schwer zu entscheiden ist, so wäre meine Erklärung nur unbedeutend zu modificiren. Aus diesen Gründen beschäftige ich mich jetzt mit der Ermittelung und möglichsten Reingewinnung des anderweitigen Spaltungsproductes des Zuckers durch Alkali und Kupferoxyd neben der Gummisäure, und hoffe auch, in nicht zu langer Zeit die Resultate veröffentlichen zu können.

Bei den jetzt ausgeführten Zersetzungen gebrauche ich gleichfalls frisch gefälltes Kupferoxyd oder kohlensaures Kupferoxyd, überschüssiges Natron und entsprechend Traubenzucker, und vermeide so die Essigsäure, welche Claus übrigens dann unmittelbar bei der Fällung doch zufügt. Was die Resultate von Claus anbelangt, so glaube ich recht gern, dafs unter den jedenfalls sehr zahlreichen weiteren Zersetzungsproducten auch Oxymalonsäure auftreten kann; nur ist dieselbe bis jetzt durch die Bestimmung des Kalk- und Barytgehaltes der Verbindungen sicher noch nicht erwiesen.

Wenn Claus seine Resultate auf die von mir gefundenen Zahlen überträgt und anführt, dafs ich jedenfalls wasserhaltige Substanzen gehabt habe, so müssen ihm meine Angaben über das Verhalten sowohl des Kalk- wie Baryt-

salzes u. s. w. der Gummisäure bei 100° C. ganz entgangen sein.

Die *Gummisäure entsteht* bei vorsichtiger vorschriftmäfsiger Zersetzung des Zuckers auf bekannte Weise *in gröfster Menge*, wie die Niederschläge der Blei-, oder Baryt-, oder Kalksalze leicht erweisen und durch Analysen bestätigen lassen; sie ist aber äufserst leicht zersetzbar, wie zuerst von mir, dann von Beyer, Felsko und auch von Claus erwiesen worden ist; Beyer hat die Producte und den Vorgang erkannt.

Die Differenz ist eine viel zu grofse, als dafs sie in den Untersuchungen übersehen werden kann, indem sämmtliche Salze der Gummisäure das Anhydrid $C^6H^5O^{10}$ unangetastet enthalten, und die Säure nunmehr nach den Angaben von Felsko $C^6H^8O^{13}$ zu bezeichnen ist, während die Tartronsäure $C^6H^4O^{10}$ die Salze durch Substitution der in dieser Formel enthaltenen H^2 zu bilden scheint, so weit die Angaben von Dessaignes und Deichsel darüber vorliegen.

Jena, den 25. October 1868.

Ueber das zweifach-gechlorte Aldehyd; von *E. Paterno**).

Lieben **) hat nach dem Nachweis, dafs man durch Einwirkung des Chlors auf wasserhaltigen Alkohol die chlorhaltigen Derivate des Acetals erhält, die Bildung des Chlorals

*) Compt. rend. LXVII, 456.

**) Ann. chim. phys. [3] LII, 313 [vgl. diese Annalen CIV, 114].

bei Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Alkohol in der Art erklärt, dafs er annimmt, es bilde sich zunächst dreifach-gechlortes Acetal, und dieses spalte sich dann bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure zu Aethylchlorür und dreifach-gechlortem Aldehyd (Chloral) gemäfs folgender Gleichung :

$$\underset{\text{3 f.-gechlortes Acetal}}{CCl_3CH(OC_2H_5)(OC_2H_5)} + 2\,HCl = 2\,C_2H_5Cl + \underset{\text{Chloral}}{CCl_3CHO} + H_2O.$$

Diese Erklärung wird einerseits durch die von Stas beobachtete Thatsache bestätigt, dafs das Acetal unter den Producten der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol existirt, und andererseits durch die von Wurtz *) und von Beilstein **) beobachtete Zersetzung des Acetals zu essigsaurem Aethyl und Aldehyd, welche es bei Einwirkung von Essigsäure erleidet.

Ich beabsichtigte, experimental Lieben's Annahme zu bestätigen : durch Untersuchung der Umwandlung der chlorhaltigen Derivate des Acetals durch Säuren, und zugleich auf diese Art die chlorhaltigen Derivate des Aldehyds darzustellen, welche man noch nicht direct erhalten konnte. Ich habe das zweifach-gechlorte Acetal gewählt, welches man, wie diefs Lieben erkannt hat, leicht durch Einwirkung von Chlor auf 80grädigen Alkohol darstellen kann.

Ich habe dieses zweifach-gechlorte Acetal der Einwirkung der Schwefelsäure unterworfen, und ich habe auf diese Art das zweifach-gechlorte Aldehyd CCl_3HCOH erhalten, welches mit dem von Wurtz erhaltenen Chloracetylchlorür $CClH_2COCl$ isomer ist. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$CCl_3HCH(OC_2H_5)(OC_2H_5) + 2\,SO_2(OH)(OH) = 2\,SO_2(OC_2H_5)(OH) + CCl_3HCOH + H_2O.$$

*) Ann. chim. phys. [3] XLVIII, 370 [vgl. diese Annalen C, 116].

**) Compt. rend. XLVIII, 1121 [diese Annalen CXII, 239].

Diese Reaction bestätigt die Annahme, dafs in dem zweifach-gechlorten Acetal die beiden Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, was übrigens dem für die anderen chlorhaltigen Producte aus den fetten Reihen Beobachteten analog ist.

Ich lasse hier einige Details bezüglich meiner Versuche folgen :

Zur Darstellung des zweifach-gechlorten Aldehyds habe ich ein Gemenge von zweifach-gechlortem Acetal mit 4 bis 6 Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Um das Aufblähen der Masse und die Destillation des Wassers zu vermeiden, ist es nützlich, das Gemische in einem auf 130° erhaltenen Oelbade zu erhitzen. Man sammelt das Product in einer gut kalt gehaltenen Vorlage und rectificirt es mehrere Male; der zwischen 88 und 90° übergehende Theil ist das reine zweifach-gechlorte Aldehyd. Frisch dargestellt ist dasselbe eine leicht bewegliche Flüssigkeit von gröfserem specifischem Gewicht als das des Wassers, in welchem es löslich ist. Es löst sich auch in Alkohol und in Aether. Es siedet zwischen 88 und 90°. Sein Dampf greift die Augen stark an. — Eine in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrte Portion erlitt keine Veränderung; aber eine andere Portion, welche in, mit Glasstöpseln geschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wurde, verdickte sich und wurde zuletzt zu einer weifsen amorphen starren Substanz. Diese Modification des zweifach-gechlorten Aldehyds, welche wahrscheinlich dem unlöslichen Chloral entspricht, destillirt bei dem Erhitzen auf 120°, indem wiederum das flüssige zweifach-gechlorte Aldehyd entsteht.

Die Analysen haben folgende Zahlen ergeben :

	gefunden				berechnet
Kohlenstoff	20,71	20,31	20,98	21,34	21,23
Wasserstoff	2,02	2,20	2,21	2,00	1,77
Chlor	61,93	—	—	62,36	62,83.

Die erste Analyse ist mit flüssigem zweifach-gechlortem Aldehyd vor der Umwandlung desselben ausgeführt worden. Die drei folgenden Analysen beziehen sich auf drei Portionen, welche nach einander durch Destillation der starren isomeren Modification erhalten waren.

Für die zwei letzten Portionen wurde auch die Dampfdichte bestimmt; sie wurde gefunden zu 3,7 bei 133° und zu 3,46 bei 153°. Bei dem zweiten Versuche war beginnende Zersetzung bemerkbar. Die Dampfdichte berechnet sich für die Formel $C_2H_2Cl_2O$ zu 3,9.

Diese Versuche sind im Universitäts-Laboratorium zu Palermo unter Cannizzaro's Leitung ausgeführt worden; sie werden fortgesetzt werden.

Ueber einige Thatsachen zur Vervollständigung der Kenntnifs der Körper der Stilbilreihe;

von *N. Zinin* *).

In dem Nachfolgenden will ich über einige Thatsachen berichten, welche ich bei der Verfolgung meiner Untersuchungen über die Körper aus der Benzil- oder Stilbilreihe beobachtet habe.

Wird Chlorobenzil mit Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 180° C. erhitzt, so wird es vollständig zu Benzil und Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + 2\,HCl.$$

*) Compt. rend. LXVII, 720.

Wird in gleicher Weise mit Alkohol erhitzt, so zersetzt es sich noch leichter, bei einer weniger hohen Temperatur, zu Benzil, Aethylchlorür und Chlorwasserstoffsäure :

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + C_2H_6O = C_{14}H_{10}O_2 + C_2H_5Cl + HCl.$$

Wird das Chlorobenzil mit seinem Aequivalent an Fünffach-Chlorphosphor in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° C. erhitzt, so wandelt es sich zu einem Körper von der Formel $C_{14}H_{10}Cl_4$ um; die Bildung desselben ist gegeben durch die Gleichung :

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + PCl_5 = C_{14}H_{10}Cl_4 + POCl_3.$$

Dieser Körper $C_{14}H_{10}Cl_4$ ist wenig löslich in Aether und in Alkohol, unlöslich in Wasser. Er wird schwierig durch Salpetersäure angegriffen; doch giebt er bei Einwirkung derselben ein nitrirtes Product. Er wird bei stärkerem Erhitzen mit Wasser oder mit Alkohol nicht zu Benzil umgewandelt. In siedendem Alkohol wird er durch Natriumamalgam leicht zersetzt, unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{14}H_{10}$ ausgedrückt ist, und welcher nach seinen Eigenschaften Nichts Anderes als Tolan ist; es bilden sich keine weiteren Zersetzungsproducte, und die Reaction ist einfach :

$$C_{14}H_{10}Cl_4 + 4\,Na = C_{14}H_{10} + 4\,NaCl.$$

Wird das Chlorobenzil in Alkohol gelöst der Einwirkung des Zinks und der Chlorwasserstoffsäure unterworfen, so wandelt es sich bald zu fast reinem Desoxybenzoïn um; die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung :

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 2\,HCl + 2\,Zn = C_{14}H_{12}O + 2\,ZnCl_2.$$

Die Darstellung des Desoxybenzoïns durch Behandlung des Benzoïns mit reducirenden Agentien bot immer einige Schwierigkeiten; jetzt, nach der Auffindung einer so glatten Reaction wie die Umwandlung des Chlorobenzils zu Desoxybenzoin ist, konnte ich den letzteren Körper in einer genügenden Menge erhalten, um mich meine Untersuchungen über

die Metamorphosen desselben fortsetzen zu lassen, welche viel Interesse bieten. Unter Anderem habe ich gefunden, dafs bei Behandlung des Productes der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das Desoxybenzoïn mit Natriumamalgam man Stilben erhält. Die Reactionen sind ausgedrückt durch die Gleichungen :

$$C_{14}H_{12}O + PCl_5 = C_{14}H_{11}Cl + POCl_3 + HCl;$$
$$C_{14}H_{11}Cl + 2\,Na + H_2O = C_{14}H_{12} + NaCl + NaHO.$$

Zu bemerken ist noch, dafs bei Behandlung des öligen Productes, welches man durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Desoxybenzoïn erhält, mit Aetzkali, durch Destillation oder auch nur durch Erhitzen bis zum Kochen, es Krystalle von Tolan giebt :

$$C_{14}H_{11}Cl = C_{14}H_{10} + HCl.$$

Man sieht also, dafs durch eine Reihe glatter und leicht zu deutender Reactionen man von dem Benzoïn ausgehend zu Kohlenwasserstoffen gelangt, welche als Ausganspunkte dienen können für die Bildung des Benzoïns und somit aller Körper aus der Stilbilreihe.

Berichtigungen zu Supplementband VI.

S. 369, Z. 12 u. 14 v. u. *lies* Oser *statt* Oeser.
S. 376, Z. 5 v. u. *lies* Hugo Müller *statt* Kekulé.
S. 377, Z. 14 v. u. *lies* ein *statt* kein.

Ausgegeben am 8. März 1869.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Fig. 1.

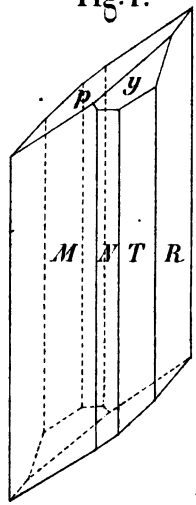


Fig. 2.

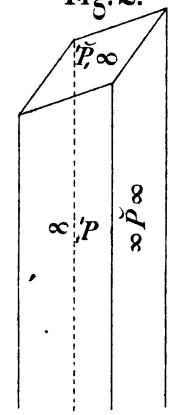


Fig. 3.

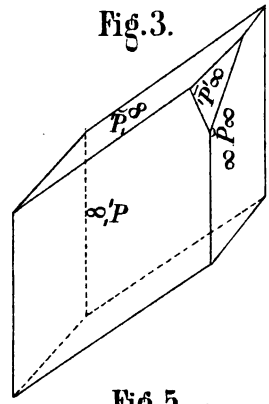


Fig. 6.

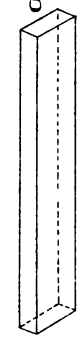


Fig. 5.

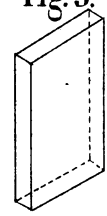
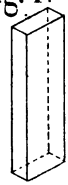


Fig. 4.



ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

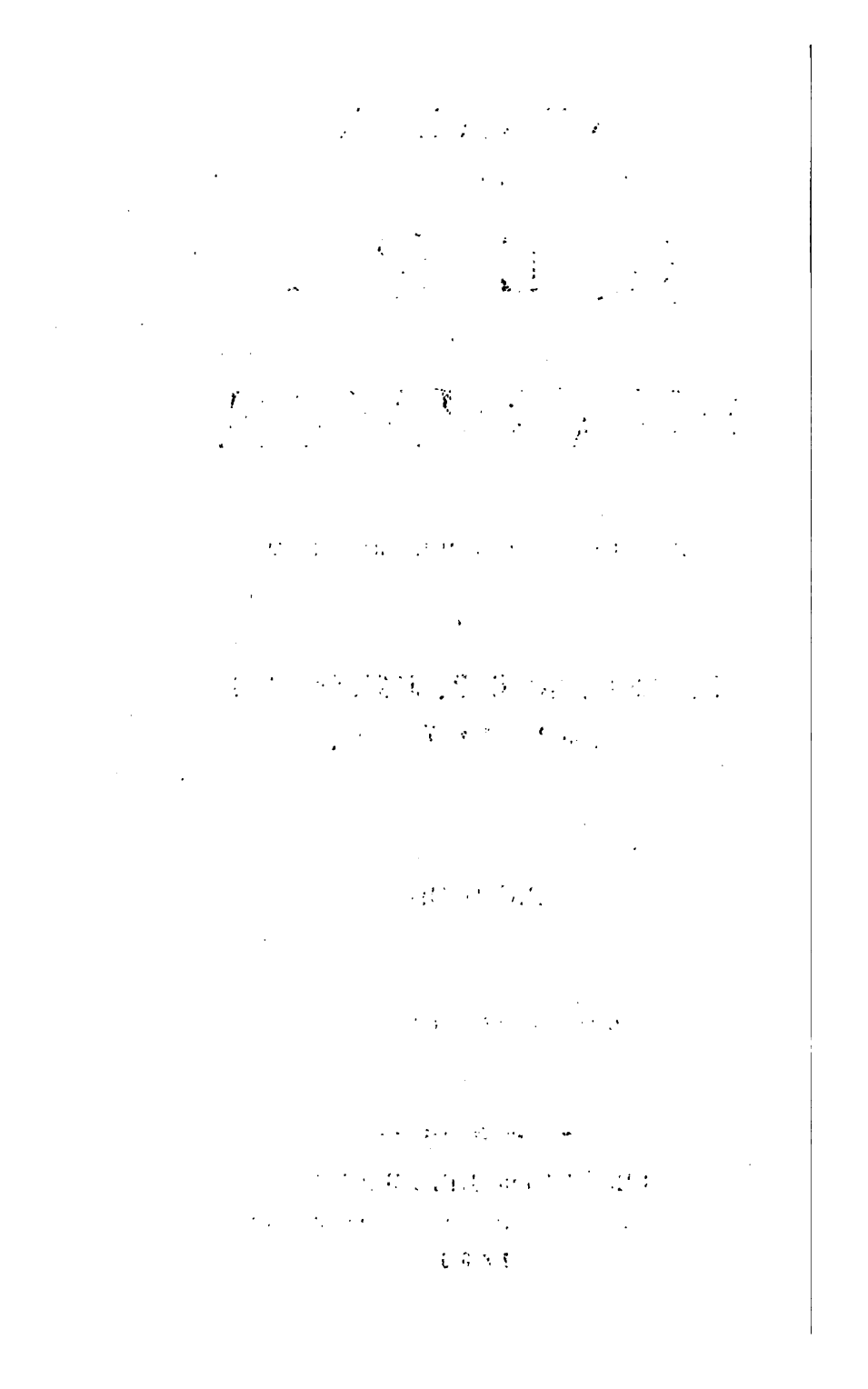
BAND CL.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1869.



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LXXIV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1869.

Inhaltsanzeige des CL. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mittheilungen aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule zu Hannover:

Ueber Salicylverbindungen; nach Versuchen von Ad. Schröder und Ad. Prinzhorn mitgetheilt von K. Kraut 1

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Valeriansäureäther; von A. Wanklyn 21

Ueber einige an den Propylphycit sich anschließende Körper; von J. G. Wolff 28

Ueber die Vereinigung des Stickstoffs im freien Zustande mit Acetylen und die directe Synthese der Cyanwasserstoffsäure; von M. Berthelot 60

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle:

37) Ueber eine neue Bildungsweise des Glycocollamids und über die Constitution des Harnstoffs; von W. Heintz 67

Ueber Butyrosalicylwasserstoff und Buttersäure-Cumarsäure; von W. H. Perkin 81

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers; von Adolf Lieben 87

Seite

Ueber die Identität der s. g. Abietinsäure und der Sylvinsäure (Erwiederung auf Hrn. Maly's Bemerkungen); von A. Strecker 131

Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf das zweifach-gechlorte Acetal; von E. Paterno 134

Ueber einige Eigenschaften der Cyansäure; von L. Troost und P. Hautefeuille 135

Zweites Heft.

Zur Kenntniſs des Indiums; von Richard E. Meyer 137

Ueber die Einwirkung des electrischen Funkens auf das Sumpfgas; von M. Berthelot 160

Ueber die Milchsäure aus β-Jodpropionsäure; von N. Socoloff 167

Ueber die Einwirkung der organischen Säuren auf die Nitrile der Reihe der fetten Säuren; von A. Gautier 187

Untersuchungen über Salicinderivate; von Hugo Schiff . . . 193

Ueber Natrium- und Kaliumäthylat; von J. A. Wanklyn . . . 200

Ueber eine neue Reihe organometallischer Verbindungen; von Demselben 206

Ueber die Derivate des Propans; von Carl Schorlemmer . . 209

Untersuchungen über Dimethyl; von W. H. Darling 216

Ueber die dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung; von J. E. Reynolds 225

Ueber den Hydroxylharnstoff; von Dr. W. F. C. Dresler und Dr. R. Stein 242

Ueber das dreifach-gechlorte Acetal und die Bildung des Chlorals; von E. Paterno 253

Drittes Heft.

Seite

Ueber die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellangefäfse; von Dr. Adolph Emmerling 257

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe. Neunte Abhandlung: Ueber die gechlorten Derivate des Toluols; von F. Beilstein und A. Kuhlberg 286

Ueber die Oxalohydroxamsäure; von Dr. Heinrich Lossen . . 314

Untersuchungen über das Mesitylen. Sechste Abhandlung: Ueber einige neue Abkömmlinge des Mesitylens; von Rud. Fittig und S. Hoogewerff 323

Chemische Constitution des Glycerins und seiner Derivate; von Dr. H. Kolbe 339

Ueber das Verhalten des Wasserstoffs zu Palladium; von Th. Graham 353

Ueber die Umwandlung des Aethylalkohols in Isopropylalkohol; von Eduard Linnemann 370

Ueber die Oxydation der Kohlenwasserstoffe; von M. Berthelot 373

Ueber ein Homologes des Borneocamphers; von H. Gal . . . 374

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CL. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule zu Hannover.

Ueber Salicylverbindungen;

nach Versuchen von *Ad. Schröder* und *Ad. Prinzhorn* mitgetheilt von *K. Kraut.*

1. *Aethylosalicylsäure.* — Diese Säure wird, wie ich bereits vor drei Jahren anzeigte *), durch Einführung von Aethyl in gaultheriasaures Kali und durch Zerlegung des Aethylosalicylsäuremethylesters mit Kalilauge erhalten. Es ist dieses etwa dieselbe Reaction, durch welche Wurtz früher die Aethylomilchsäure, dieselbe, durch welche Graebe gleichzeitig mit mir die Methylosalicylsäure erhielt, durch welche später die Anissäure synthetisch dargestellt wurde und welche endlich Kekulé auch auf Sulfosäuren angewandt hat.

Der Aethylosalicylsäuremethylester läfst sich durch Erhitzen von Gaultheriaöl mit der äquivalenten Menge Kalihydrat und mit Jodäthyl erhalten, aber wir haben meist vorgezogen,

*) Tageblatt der Naturforscherversammlung in Hannover vom 20. Sept. 1865; Zeitschrift für Chemie 1865, 585.

vorher dargestelltes gaultheriasaures Salz der Einwirkung des Jodäthyls zu unterwerfen.

Man trägt zu diesem Behufe Gaultheriaöl in die äquivalente Menge Natronlauge, welche vorher mit ihrem mehrfachen Mafs gesättigter Kochsalzlösung vermischt ist, wascht das niederfallende gaultheriasaure Salz zunächst mit Kochsalzlösung, so lange diese noch Natronhydrat aufnimmt, prefst, zerrührt es mit Weingeist zum Brei, wascht diesen mit Aether aus und trocknet. — Die Zerlegung des gaultheriasauren Natrons mit Jodäthyl erfolgte durch 10-stündiges Erhitzen im Rohre, zuletzt auf 160°; der Ester wurde durch Aether ausgezogen, durch Waschen mit dünner Kalilauge, Trocknen und Rectificiren gereinigt, wobei er gegen 265° überging.

Aus dem Methylester wurde durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser, Abdestilliren des nicht zersetzten Antheils, Filtriren und Behandeln des Filtrats mit Kohlensäure das Barytsalz erhalten. Nachdem dasselbe aus absolutem Weingeist umkrystallisirt und durch die Analyse als rein erkannt war, wurde es mit Salzsäure zerlegt. Man nahm das ausgeschiedene Oel mit Aether auf, wusch die Aetherschicht und erhielt durch Verdunsten die Säure.

Aethylosalicylsäure ist ein farbloses geruchloses Oel, welches bei völliger Abwesenheit von Wasser in der Kälte sehr langsam zur strahligen Krystallmasse gesteht. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 19°,3 bis 19°,5. In der Kältemischung bei — 16° wurde die flüssige Säure zur dickflüssigen, fast festen, amorphen Masse, aber erstarrte auch hier nicht sogleich, sondern erst nach dem Herausnehmen krystallinisch. Sie reagirt sauer, löst sich etwas in kaltem, sehr in heifsem Wasser, läfst sich in kleiner Menge mit den Wasserdämpfen überdestilliren, aber zerfällt bei der Destillation für sich gegen 300° in Kohlensäure und Phenetol. Die Säure färbt Eisenoxydsalze nicht.

0,2152 Grm Aethylosalicylsäure gaben 0,5135 CO^2 und 0,1171 H^2O.

			Schröder
9 C	108	65,06	65,14
10 H	10	6,02	6,04
3 O	48	28,92	—
$C^2H^5.O.C^6H^4.CO.O.H$	166	100,00.	

Aethylosalicylsaurer Baryt. — Die wässerige Lösung läfst beim Verdunsten ein völlig amorphes Gummi, welches aus absolutem Weingeist in weifsen verfilzten Nadeln anschiefst. Es löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen und wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether gefällt.

0,3163 Grm. gaben 0,5357 CO^2 und 0,1115 H^2O. — 0,457 Grm. gaben 0,2286 $BaSO^4$.

	Krystalle		Schröder
18 C	216	46,25	46,19
18 H	18	3,85	3,93
Ba	137	29,33	29,39
6 O	96	20,57	—
$Ba.2(C^9H^9O^3)$	467	100,00.	

Aethylosalicylsaurer Kalk. — Wird durch Zerlegen des Methylesters mit Kalkmilch erhalten und krystallisirt aus Wasser in mikroscopischen Nadeln.

0,3695 Grm. gaben 0,056 CaO.

	Krystalle		Schröder
$2(C^9H^9O^3)$	330	89,19	—
Ca	40	10,81	10,79
$Ca.2(C^9H^9O^3)$	370	100,00.	

Aethylosalicylsaures Blei. — Wird aus dem wässerigen Barytsalz durch Bleizucker gefällt und durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in feinen weifsen Nadeln erhalten. Diese verlieren bei 150° 10,05 pC. Wasser (2 Atom H^2O = 9,16 pC.), aber schmelzen dabei unter einiger Färbung.

0,2865 Grm. gaben 0,3952 CO^2 und 0,0991 H^2O. — 0,3062 Grm. gaben 0,164 $PbSO^4$.

	Lufttrocken		Schröder
18 C	216	37,69	37,63
22 H	22	3,84	3,85
Pb	207	36,14	36,25
8 O	128	22,33	—
$Pb.2(C^9H^9O^3) + 2H^2O$	573	100,00.	

Aethylosalicylsaures Kupferoxyd. — Aus dem Barytsalze fällt essigsaures Kupferoxyd ein blaues Krystallpulver, welches sich nicht in Wasser, Weingeist und Aether löst und beim Uebergiefsen mit Essigsäure grün wird. — Das blaue essigsäurefreie Salz gab bei der Analyse :

0,3045 Grm. gaben 0,5594 CO^2 und 0,1182 H^2O. — 0,3475 Grm. gaben 0,0863 CuO.

	Neben Vitriolöl		Schröder
27 C	324	50,72	50,08
28 H	28	4,38	4,30
2 Cu	126,8	19,85	19,82
10 O	160	25,05	25,80
$2Cu.3C^9H^9O^3.OH$ *)	638,8	100,00	100,00.

Aethylosalicylsaures Silber. — Silbersalpeter fällt aus wässerigem äthylosalicylsaurem Baryt einen weifsen Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in Nadelbüscheln anschiefst. Das Salz schwärzt sich nicht am Lichte.

0,328 Grm. gaben 0,4778 CO^2 und 0,0936 H^2O. — 0,265 Grm. gaben 0,1072 Silber.

	Neben Vitriolöl		Schröder
9 C	108	39,54	39,46
9 H	9	3,29	3,20
Ag	108	39,54	39,48
3 O	48	17,63	—
$C^9H^9AgO^3$	273	100,00.	

2. *Aethylonitrosalicylsäure.* — Aethylosalicylsäure wird durch Abdampfen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. leicht und anscheinend vollständig in eine Mononitrosäure verwan-

*) Oder (wenn Cu = 31,7) $3C^9H^9CuO^3 + Cu.O.H$.

delt, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten wird. Dieselbe Säure bildet sich, wenn man Nitrogaultheriaöl mit Kali und Jodäthyl 6 bis 7 Stunden im Wasserbade erhitzt und den entstandenen Methylester durch Kochen mit Kalilauge zerlegt. Unverändert gebliebene Nitrosalicylsäure ist dann als halbsaures Barytsalz zu entfernen.

Aethylonitrosalicylsäure krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen seideglänzenden Blättchen, welche bei 161° (aus Aethylosalicylsäure) bis 161°,2 (aus Nitrogaultheriaöl) schmelzen, beim Erkalten krystallinisch gestehen und bei höherer Temperatur unverändert sublimiren. Die Säure färbt Eisenchlorid nicht. Sie löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser, auch leicht in Weingeist und Aether.

1. 0,2285 Grm. der nitrirten Aethylosalicylsäure gaben 0,427 CO^2 und 0,092 H^2O.
2. 0,2495 Grm. der äthylirten Nitrosalicylsäure gaben 0,466 CO^2 und 0,092 H^2O.

			Perkin	Prinzhorn 1.	Prinzhorn 2.
9 C	108	51,18	51,43	50,96	50,94
N	14	6,64	—	—	—
9 H	9	4,26	4,62	4,47	4,27
5 O	80	37,92	—	—	—
$C^9H^9XO^5$	211	100,00.			

Perkin's Analyse (Chem. Soc. [2] V, 428; diese Annal. CXLV, 312) bezieht sich auf eine durch Oxydation und Nitriren von äthylosalicyliger Säure erhaltene Säure von 163° Schmelzpunkt, allem Anschein nach einerlei mit der nach obigen Weisen dargestellten.

Aethylonitrosalicylsaurer Baryt. — Farblose glänzende kurze Säulen, oft kreuzförmig verwachsen. Sie färben sich am Lichte gelb und lösen sich auch in kaltem Wasser ziemlich leicht. Die nach den beiden angeführten Methoden bereitete Säure gab dasselbe Barytsalz: $Ba.2(C^9H^8XO^3) + 2H^2O$.

1. Salz der nitrirten Aethylosalicylsäure. 0,438 Grm. verloren bei 100° 0,0268 H^2O. — 0,2923 Grm. gaben 0,0975 $BaO^2.CO$.
2. Salz der äthylirten Nitrosäure. 0,556 Grm. verloren bei 100° 0,0345 H^2O. — 0,153 Grm. gaben 0,060 $Ba.O^2.SO^2$.

		Prinzhorn	
		1.	2.
Ba	23,10	23,19	23,06
H^2O	6,07	6,12	6,20

Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, welcher aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirt.

3. *Methylonitrosalicylsäure.* — Durch Eintragen von Methylosalicylsäure in kalte rauchende Salpetersäure und Fällen mit Wasser, oder durch Abdampfen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. — Feine farblose Nadeln, welche bei 149° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Sie sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt, lösen sich wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, sowie in Weingeist und Aether. Die Säure röthet Eisenchlorid nicht.

0,278 Grm. gaben 0,495 CO^2 und 0,091 H^2O.

			Prinzhorn
8 C	96	48,73	48,56
N	14	7,11	—
7 H	7	3,55	3,64
5 O	80	40,61	—
$CH^3.O.C^6H^2X.CO.O.H$	197	100,00.	

Isopropylosalicylsäure. — Durch Kochen von Isopropylosalicylsäuremethylester mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure wird die Säure als Oel abgeschieden, welches man mit Aether ausschüttelt, zur Entfernung von etwa beigemengter Salicylsäure mit überschüssigem Kalk kocht, aus dem Kalksalze mit Salzsäure scheidet, wieder in Aether aufnimmt und durch Verdunsten des Aethers gewinnt.

Isopropylosalicylsäure ist ein farbloses durchsichtiges Oel, welches auch bei sehr langem Stehen neben Vitriolöl nicht fest

wird. Die Säure wird in der Kältemischung bei — 20° dickflüssig, ohne krystallisch zu gestehen. Sie reagirt stark sauer, löst sich kaum in kaltem, etwas in heifsem Wasser, welche Lösung sich beim Erkalten milchig trübt und beim Kochen etwas Säure mit den Wasserdämpfen übergehen läfst. Sie mischt sich mit Weingeist und Aether und färbt Eisenoxydsalze nicht.

0,2015 Grm. gaben 0,492 CO^2 und 0,1225 H^1O.

			Prinzhorn
10 C	120	66,66	66,59
12 H	12	6,66	6,75
3 O	48	26,66	—
$C^3H^7.O.C^6H^4.CO.O.H$	180.		

Kalksalz. — Feine zu Büscheln vereinigte Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser.

1,13 Grm. verloren bei 100° im Wasserstoffstrome 0,0985 H^2O. — 0,291 Grm. gaben 0,589 CO^2 und 0,160 H^2O. — 0,4725 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,068 CaO.

	Neben Vitriolöl		Prinzhorn
20 C	120	55,30	55,20
26 H	26	5,99	6,11
Ca	40	9,21	—
8 O	128	29,50	—
$Ca.2(C^{10}H^{11}O^3)+2H^2O$	434	100,00.	

		Gefunden
Wasser	8,3	8,7
Kalk im trockenen Salz	10,05	10,28.

Barytsalz. — Bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung als Gummi, welches sich in Weingeist löst und beim Ueberschichten dieser Lösung mit Aether in kleinen Nadelgruppen krystallisirt.

0,2395 Grm. verloren bei 100° 0,0085 H^2O. — 0,231 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,109 $BaSO^4$.

$Ba.2(C^{10}H^{11}O^3)+H^2O$		Prinzhorn
Wasser	3,50	3,55
Ba	27,70	27,74.

Silbersalz. — Der durch doppelte Zersetzung erhaltene Niederschlag krystallisirt aus kochendem Wasser in weifsen Nadelbüscheln, welche sich nach dem Trocknen nicht mehr am Lichte schwärzen.

0,349 Grm. verloren bei 100° 0,010 H^2O. — 0,261 Grm. neben Vitriolöl getrocknetes Salz gaben 0,387 CO^2 und 0,100 H^2O. — 0,2805 Grm. gaben 0,1025 Ag.

			Prinzhorn
20 C	240	40,54	40,44
24 H	24	4,05	4,25
2 Ag	216	36,48	36,54
7 O	112	18,93	—
$2(C^{10}H^{11}AgO^3) + H^2O$	592	100,00	
Wasser	—	3,04	2,87.

Isopropylosalicylsäuremethylester. — Durch Erhitzen von Gaultheriaöl mit Jodisopropyl und der richtigen Menge weingeistigen Kali's. Schwach gelbes Oel von 1,062 spec. Gew. bei 20°, etwa 250° Siedepunkt. Färbt sich am Lichte dunkel, löst sich leicht in Weingeist und Aether und färbt Eisenchlorid nicht.

0,273 Grm. gaben 0,6805 CO^2 und 0,1778 H^2O.

			Prinzhorn
11 C	132	68,04	67,97
14 H	14	7,22	7,24
3 O	48	24,74	—
$C^3H^7, O . C^6H^4 . CO . O . CH^3$	194	100,00.	

Isopropylosalicylamid. — Aus dem Methylester durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak. — Feine federartige Nadeln, welche unter wenig heifsem Wasser schmelzen und sich dann lösen. Das Amid löst sich in Ammoniakwasser, Kalilauge, Weingeist und Aether. Kochen mit Kalilauge entwickelt Ammoniak und bildet isopropylosalicylsaures Salz.

0,357 Grm. gaben 0,8757 CO^2 und 0,238 H^2O.

			Prinzhorn
10 C	120	67,04	67,15
N	14	7,82	—
13 H	13	7,26	7,40
2 O	32	17,88	—
$C^9H^7.O.C^6H^4.CO.NH^2$	179	100,00.	

5. *Oxydation der Salicylsäure.* — Salicylsäure zerfällt beim Erhitzen mit einer Lösung, welche 8 pC. zweifachchromsaures Kali und die richtige Menge Schwefelsäure hält, sehr leicht unter Entwickelung von Kohlensäure, und zwar gaben 100 Th. Salicylsäure 150 bis 168 Th. Kohlensäure. Diese Zahlen haben insofern einiges Interesse, als sie zeigen, dafs der Phenylrest der Salicylsäure selbst der Oxydation unterliegt. 5 At. Kohlensäure würden 159 Th., 7 At. 223,2 Th. betragen. Als zweites Product tritt Ameisensäure auf.

6. *Acetylosalicylsäure.* — Verbindungen, welche das Salicyl- und das Acetylradical enthalten, sind nach zwei verschiedenen Weisen dargestellt worden. Gerhardt (diese Annalen LXXXVII, 162) erhielt durch Einwirkung von Chloracetyl auf salicylsaures Natron eine bald erhärtende Masse, welche sich in verdünntem kohlensaurem Natron völlig unter Aufbrausen löste. Diese Lösung findet nach Gerhardt statt in Folge der sofortigen Zersetzung zu Salicylsäure und Essigsäure, welche die Doppelsäure in der alkalischen Flüssigkeit erleidet. In der That wurde aus der Lösung ein Silbersalz erhalten, welches nahezu den Silbergehalt des salicylsauren Silbers zeigte. Man ersieht hieraus, dafs Gerhardt, in diesem Falle die eigenthümliche Natur der Salicylsäure nicht beachtend, ein Salicylessigsäureanhydrid in Händen zu haben glaubte.

v. Gilm (diese Annalen CXII, 180) stellte einige Jahre später in Hlasiwetz' Laboratorium durch Einwirkung von Chloracetyl auf Salicylsäure seine „acetylirte Salicylsäure"

dar. Er erhielt feine Krystalle, $C^{14}(C^4H^3O^2, H^5)O^6$, in kochendem Wasser löslich, leicht schmelzbar und dann Essigsäuregeruch entwickelnd. Ueber die Constitution dieser Verbindung äufsert v. Gilm keine Ansicht.

Es war von vornherein zu erwarten, dafs hier zwei verschiedene Producte vorlagen. Da Säurechloride nicht auf einbasische Säuren einwirken, so konnte der Grund der hier erfolgenden Einwirkung des Chloracetyls auf Salicylsäure nur in dem Vorhandensein von alkoholischem Wasserstoff gesucht werden, und mufste demnach für die acetylirte Salicylsäure die Formel :

$$C^2H^3O.O.C^6H^4.CO.O.H$$

erwartet werden. Andererseits räumt bei der Einwirkung des Chloracetyls auf salicylsaures Natron das Natrium seinen Platz; für die aufser Chlornatrium erzeugte Verbindung mufste zunächst die Formel :

$$H.O.C^6H^4.CO.O.C^2H^3O,$$

also die des Salicylessigsäureanhydrids vorausgesehen werden.

Die von Herrn Prinzhorn ausgeführten Versuche haben nun gezeigt, dafs in beiden Fällen, also bei Einwirkung von Chloracetyl a. auf Salicylsäure, b. auf salicylsaures Natron, ein und dasselbe Product, nämlich die einbasische Acetylosalicylsäure erhalten wird. Diese Thatsache kann ihre Erklärung nur darin finden, dafs das stark negative Acetyl mit dem vergleichsweise positiven alkoholischen Wasserstoff den Platz tauscht.

a. Erhitzt man nach von Gilm's Weise 10 Th. feingepulverte Salicylsäure mit 8 Th. Chloracetyl am Rückflufskühler im Wasserbade, so lange noch Salzsäure entweicht, und verjagt den Rest Chloracetyl, so beträgt die Gewichtszunahme 95 bis 98 pC. von der für Einwirkung von gleichen Atomen berechneten Menge. Das Product gesteht beim Er-

kalten rasch und vollständig zur Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden kann.

b. Das durch Einwirkung von Chloracetyl auf salicylsaures Natron entstehende Product wird am Einfachsten mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt es als fast farbloses Oel, welches ebenfalls bald krystallinisch wird und nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser die Eigenschaften der nach a. erhaltenen Verbindung zeigt.

Der nach beiden Methoden dargestellte Körper bildet feine, sehr lockere, weifse Nadeln von stark saurer Reaction, welche bei höherer Temperatur schmelzen und sich dann rasch zersetzen, daher sie nur dann krystallinisch erstarren, wenn man nicht über den Schmelzpunkt hinaus erhitzte. Sie lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser, schmelzen beim Erhitzen mit Wasser zum Oel, welches selbst beim anhaltenden Kochen mit Wasser keine Essigsäure entweichen läfst, überhaupt keine merkbare Zersetzung erleidet. Die kochend gesättigte Lösung wird beim Erkalten milchig und setzt dann Krystalle ab. Die wässerige Lösung färbt Eisenchlorid wie Salicylsäure. — Die Säure löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol, sie zersetzt kohlensaure Salze und wird durch Säuren unverändert gefällt. Ueberschüssiges heifses Barytwasser zersetzt sie in essigsaures und salicylsaures Salz.

1. 0,1595 Grm. der aus Chloracetyl und Salicylsäure erhaltenen Acetylosalicylsäure gaben 0,351 CO^2 und 0,066 H^2O.
2. 0,1875 Grm. der aus Chloracetyl und salicylsaurem Natron erhaltenen Säure gaben 0,413 CO^2 und 0,075 H^2O.

			Prinzhorn		v. Gilm		Salicylsäure
			1.	2.			
9 C	108	60,00	60,02	60,07	59,72	59,88	60,87
8 H	8	4,44	4,59	4,47	4,73	4,94	4,35
4 O	64	35,56	—	—	—	—	—
$C^9H^8O^4$	180	100,00.					

Ein in die eben geschmolzene Säure eingetauchtes Thermometer zeigte beim Erstarren der 1. Säure 118°, bei der 2. Säure 118°,5. — 100 Th. der 1. Säure neutralisirten 42,95, 100 Th. der 2. Säure 42,8 Th. Baryt. Acetylosalicylsäure erfordert, falls keine Zersetzung in Essigsäure und Salicylsäure eintritt, 42,5 Th. Baryt zur Neutralisation, Salicylsäure würde 55,4 Th., Essigsalicylsäureanhydrid beim Zerfallen 85 Th. erfordern.

Acetylosalicylsäure erleidet beim Erhitzen mit Ammoniakwasser eine Zersetzung, bei welcher salicylsaures Ammoniak, wahrscheinlich neben Acetamid, aber kein Salicylamid gebildet wird. Wir haben uns überzeugt, dafs unter den eingehaltenen Verhältnissen Salicylamid nicht in Ammoniaksalz verwandelt wird.

Alle diese Reactionen, sowie die physikalischen Eigenschaften zeigen, dafs der untersuchte Körper nicht Salicylessigsäureanhydrid, sondern Acetylosalicylsäure, $CH^3 . CO . O . C^6H^4 . CO . O . H$, ist.

v. Gilm hat bereits beobachtet, dafs seine acetylirte Salicylsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt nach Essigsäure riecht; Limpricht (Lehrbuch 912) giebt an, Gerhart's Acetylsalicylsäure zerfalle bei der trockenen Destillation nicht in Kohlensäure und Essigsäurephenyläther. Prinzhorn hat die Zersetzungen, welche höhere Temperatur bewirkt, bei den nach beiden Methoden dargestellten Säuren eingehender untersucht.

Erhitzt man das Gemenge von Chloracetyl und Salicylsäure längere Zeit am Rückflufskühler auf 130 bis 140°, so gesteht das Product beim Erkalten nicht oder nur theilweise zum Krystallbrei; es riecht dann stark nach Essigsäure und läfst beim Auskochen mit Wasser ein hellgelbes Oel zurück. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man fertige Acetylo-

salicylsäure (nach a. oder b.) auf 140 bis 170° erhitzt, wobei zugleich Essigsäureanhydrid übergeht. Dieser Körper ist

7. *Salicylosalicylsäure*, derselbe, welcher bis jetzt als Salicylsäureanhydrid bezeichnet wurde.

Salicylosalicylsäure wird rein erhalten, indem man das erwähnte Oel mit Wasser auskocht, das ungelöst Gebliebene in Aether löst, mit Thierkohle entfärbt, entwässert und verdunstet. Sie bleibt als durchsichtige amorphe hellgelbe Masse, welche erst nach längerem Stehen neben Vitriolöl und nach dem Erwärmen hart, spröde und zerreiblich wird. Sie löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol.

1. 0,2275 Grm. der aus Chloracetyl und Salicylsäure erhaltenen Substanz gaben 0,5478 CO^2 und 0,0835 H^2O.
2. 0,3555 Grm. aus v. Gilm's acetylirter Salicylsäure gaben 0,8460 CO^2 und 0,132 H^2O.
3. 0,272 Grm. aus Gerhardt's Salicylessiganhydrid gaben 0,654 CO^2 und 0,101 H^2O.

			1.	2.	3.
14 C	168	65,12	65,58	64,90	65,57
10 H	10	3,88	4,07	4,09	4,15
5 O	80	31,00	—	—	—
$C^{14}H^{10}O^5$	258	100,00.			

Dafs die empirische Formel $C^{14}H^{10}O^5 = 2\,C^7H^6O^3 - H^2O$ die richtige und der Körper unter Austritt von Wasser aus Salicylsäure entstanden ist, zeigt auch sein Verhalten gegen Kalilauge, welche ihn leicht löst und vollständig in Salicylsäure überführt. Auf Grund dieses Verhaltens betrachtete Gerhardt (diese Annalen LXXXVII, 159), welcher diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron erhielt, sie als Salicylsäureanhydrid. Derselben Ansicht scheinen Limpricht (Lehrbuch 914) und Märker (diese Annalen CXXIV, 249) zu sein, welche durch trockene Destillation des „Salicylanhydrids" Phenylalkohol, Kohlensäure und Krystalle C^6H^4O (von Butlerow als Phenylenoxyd bezeichnet) erhielten.

Diese Annahme wird zweifelhaft, wenn man berücksichtigt, dafs durch Austritt von 1 At. Wasser aus 2 At. Salicylsäure drei verschiedene Körper entstehen können, je nachdem 1. die beiden alkoholischen, 2. die beiden sauren Wasserreste, 3. ein alkoholischer und ein saurer Wasserrest von der Zersetzung berührt werden. Die nachstehenden Formeln zeigen die verschiedene Constitution dieser drei Verbindungen:

1. $O\cdot\begin{matrix}C^6H^4.CO.O.H\\C^6H^4.CO.O.H\end{matrix}$ 2. $\begin{matrix}H.O.C^6H^4.CO.\\H.O.C^6H^4.CO.\end{matrix}O$ 3. $O\cdot\begin{matrix}C^6H^4.CO.O.H\\CO.C^6H^4.O.H\end{matrix}$

1. würde eine zweibasische, der Diglycolsäure analog constituirte Säure sein, bei welcher eine gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen den zersetzenden Einflufs der Kalilauge zu erwarten wäre, als sie der obige Körper zeigt; 2. wäre ein wahres Anhydrid, endlich 3. eine einbasische, wenn auch leicht zersetzbare Säure.

In der That zeigt der Körper die Eigenschaften und Reactionen, welche man der Salicylosalicylsäure im Voraus zuschreiben mufs. Er bildet mit kohlensauren Alkalien ein leicht in Wasser lösliches, durch überschüssiges kohlensaures Natron oder durch Kochsalz in Flocken fällbares Salz, aus dem er durch Säuren unverändert geschieden wird. Wässeriges Ammoniak zerlegt ihn in Salicylamid und in salicylsaures Ammoniak.

Ich betrachte also diese Verbindung als Salicylosalicylsäure und lege ihr die letzte von obigen drei Formeln bei. Wird dieselbe in folgender Weise:

$$H.O.C^6H^4.CO.O.C^6H^4.CO.O.H$$

geschrieben, so erkennt man noch deutlicher die Amphidverbindung, in welcher die beiden electrochemisch verschiedenen Radicale CO und C^6H^4 durch den amphogenen Sauerstoff vereinigt sind.

Für diese Auffassung spricht ferner, dafs der Procefs,

durch welchen die Salicylosalicylsäure entstand, sich beim weiteren Erhitzen wiederholt; unter nochmaligem Austritt von 1 At. Wasser vereinigen sich 2 At. dieser Säure zu

8. *Trisalicylosalicylsäure.* — Erhitzt man Acetylosalicylsäure, bis die Entwickelung von wasserfreier Essigsäure vorüber, und bis die Temperatur auf 200° gestiegen ist, so beginnt eine schwache Kohlensäureentwickelung. Man unterbricht die Destillation, wenn sich ein Tropfen des Uebergehenden mit Wasser trübt, etwa gegen 230 bis 240°, und reinigt den in der Retorte bleibenden braunen zähen Rückstand wie vorhin die Salicylosalicylsäure, also durch Auskochen mit Wasser, Auflösen in Aether, Entfärben u. s. w. Es wird ein der Salicylosalicylsäure ähnliches hellgelbes dickes Oel erhalten, welches weit rascher als Salicylosalicylsäure hart und spröde wird, erst gegen 70° erweicht, sich übrigens gleichfalls in Weingeist, Aether und Benzol auflöst. Gegen Kalilauge, kohlensaures Alkali und gegen Ammoniak verhält sich dieser Körper wie Salicylosalicylsäure. Wir haben uns auf's Genaueste überzeugt, dafs Kalilauge aufser Salicylsäure (von 158° Schmelzpunkt) kein anderes Product erzeugt oder abscheidet, namentlich kein Phenylenoxyd. Aus der Lösung in wässerigem kohlensaurem Natron durch Säuren unverändert fällbar, bildet der Körper mit Ammoniak gleichfalls Salicylamid und, wie ich nochmals hervorhebe, salicylsaures Ammoniak.

1. 0,2702 Grm. aus v. Gilm's acetylirter Salicylsäure gaben 0,679 CO^2 und 0,0962 H^2O.
2. 0,187 Grm. gaben 0,466 CO^2 und 0,0685 H^2O.
3. 0,3235 Grm. aus Gerhardt's Säure gaben 0,796 CO^2 und 0,1185 H^2O.

			Prinzhorn		
			1.	2.	3.
28 C	336	67,50	68,03	67,96	67,11
18 H	18	4,01	3,95	4,07	4,07
9 O	144	28,49	—	—	—
$C^{28}H^{18}O^9$	498	100,00.			

Es ist also der Austritt von 3 At. Wasser erforderlich, um aus 4 At. Salicylsäure diesen Körper zu bilden :

$$4\,C^7H^6O^3 - 3\,H.O.H = C^{28}H^{18}O^9.$$

Aber wir gelangen nur dann zu einer rationellen Ansicht über seine Constitution, wenn wir ihn im Zusammenhange mit der Salicylosalicylsäure betrachten und uns zugleich der Neigung erinnern, welche der Sauerstoff besitzt, amphogen zu wirken, also zwei electrochemisch-verschiedene Radicale zu vereinigen. Die Formel :

$$H.O,C^6H^4.CO.O.C^6H^4.CO.O.C^6H^4.CO.O.C^6H^4.CO.O.H$$

für Trisalicylosalicylsäure erläutert diese Anschauungsweise. Der Körper ist den Polyäthylenalkoholen und den sich davon ableitenden Säuren einigermafsen vergleichbar *).

Trisalicylosalicylsäure erleidet bei weiterem Erhitzen eine Zersetzung, bei welcher Salicylsäure, Phenylalkohol, und Kohlensäure und der Körper C^6H^4O von Limpricht und Märker auftreten, bei welcher aber in der Retorte sehr viel Kohle bleibt. Das erste Stadium der Zersetzung läfst sich aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formel :

$$C^{28}H^{18}O^9 = 3\,C^6H^4O + C^7H^6O^3 + 3\,CO$$

ausdrücken. Kohlensäure und Phenylalkohol wären dann als Zersetzungsproducte der Salicylsäure aufzufassen.

Prinzhorn hat den Körper C^6H^4O, den ich, ohne damit eine Ansicht über seine Constitution anzudeuten, mit Butlerow als Phenylenoxyd bezeichne, mit nachstehenden Resultaten analysirt :

1. 0,1604 Grm. gaben 0,461 CO^2 und 0,0614 H^2O.
2. 0,2045 Grm. gaben 0,5872 CO^2 und 0,0832 H^2O.
3. 0,150 Grm. gaben 0,433 CO^2 und 0,062 H^2O.

---

*) Choloïdinsäure und Pininsäure oder Colophonium mögen der Salicylosalicylsäure analog constituirt sein; wenigstens tragen diese Verbindungen ebensowenig den Character von Gemengen, wie von wahren Anhydriden.

			1.	2.	3.
6 C	72	78,26	78,38	78,31	78,6
4 H	4	4,35	4,25	4,35	4,6
O	16	17,39	—	—	—
C^6H^4O	92	100,00.			

3 war vorher 15 Stunden mit Jodwasserstoffsäure von 1,625 spec. Gew. auf 200° erhitzt, ohne dafs dadurch Zersetzung erfolgt war. Auch Behandeln der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam liefs das Phenylenoxyd unverändert.

9. *Salicylid oder Heptasalicylosalicylsäure.* — Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron erhielt Gerhardt (diese Annalen LXXXVII, 159) aufser der oben beschriebenen Salicylosalicylsäure eine in kochendem Weingeist unlösliche Substanz, welche er nach Socoloff's Versuchen als amorphes weifses Pulver beschreibt, und, löslich in kochendem Wasser und kochendem Aether, durch Kali in salicylsaures Salz zu verwandeln. Sie ist Gerhardt's Salicylid, $C^{14}H^8O^4$. Nicht eigentlich mit dem Salicylid, wohl aber mit der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron beschäftigten sich später Kolbe und Lautemann (diese Annalen CXV, 196), welche durch Destillation der durch diese Reaction erzeugten Producte ihr lasylsaures Phenyloxyd $C^6H^5.O.CO.C^6H^3$, mit 79,92 pC. C, 4,35 H *) erhielten.

Unsere im Vorstehenden mitgetheilten Erfahrungen mufsten uns mit Nothwendigkeit zu Zweifeln über die Richtigkeit dieser Angaben und zu einer erneuerten Untersuchung des Salicylids veranlassen; ja sie liefsen im Zusammenhange mit Socoloff's Analyse eigentlich die Constitution dieses complicirten Körpers schon voraussehen. Da sich die Anhydride der Salicylsäure nicht bilden, wo doch die Gelegenheit gegeben ist, so durfte man auch im Salicylid eine der sich immer mehr verlängernden Amphidketten erwarten.

*) Rechnung für Phenylenoxyd : 78,26 pC. C, 4,35 H.

Zur Darstellung von Salicylid erhitzt man 1 Th. Phosphoroxychlorid mit 2 bis 3 Th. feingepulverten salicylsauren Natrons am Rückflufskühler auf 150°, bis Alles in eine zähe Masse verwandelt ist, verjagt das überschüssige Oxychlorid durch einen trockenen Luftstrom bei 110°, kocht mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser aus, trocknet und entzieht dem Rückstande eine kleine Menge Salicylosalicylsäure durch Behandeln mit Aether. Zur weiteren Reinigung löst man den wieder getrockneten Rückstand in kochendem Benzol, engt die Lösung ein und gießt sie in viel absoluten Weingeist, wodurch das Salicylid gefällt wird. Die weifsen amorphen Flocken sind sogleich abzufiltriren, da sie bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit zusammenballen. Neben oft erneuertem Vitriolöl verlieren sie das anhängende Benzol und den Weingeist.

Salicylid ist ein lockeres weifses Pulver, welches beim Reiben sehr electrisch wird. Es löst sich nicht in Wasser, Aether, kaltem Weingeist, etwas in kochendem Weingeist, welcher es beim Erkalten in Flocken abscheidet, und leicht in Benzol. Nach dem Schmelzen erstarrt es zum spröden Harz, welches den oben beschriebenen Verbindungen gleicht. Kochendes kohlensaures Natron löst etwas Salicylid, welches durch Säuren Anfangs unverändert gefällt wird; heifse Kalilauge verwandelt es in Salicylsäure.

1. 0,2043 Grm. bis zum anfangenden Schmelzen erhitzter Substanz gaben 0,5153 CO^2 und 0,066 H^2O.
2. 0,2485 Grm. gaben 0,628 CO^2 und 0,077 H^2O.

				Prinzhorn		Salicylid
			Socoloff	1.	2.	$C^7H^4O^2$
56 C	672	68,71	68,94	68,78	68,92	70,00
34 H	34	3,48	3,64	3,58	3,44	3,33
17 O	272	27,81	—	—	—	26,67
$C^{56}H^{34}O^{17}$	978	100,00				100,00

$C^{56}H^{34}O^{17} = 8\,C^7H^6O^2 - 7\,H.O.H.$

Eine so complicirte Formel bedurfte doch noch des weiteren Beweises, den wir im Verhalten des Salicylids beim Erhitzen gefunden haben. Das Salicylid giebt beim Erhitzen kein Wasser aus, aber zersetzt sich gegen 200° sehr langsam.

0,805 Grm. im Paraffinbade unter Ueberleiten von Wasserstoff auf 200 bis 220° erhitzt verloren:

in $1^1/_2$ Stunden	36 Milligrm.	oder 4,49 pC.
$^1/_2$ Stunde länger	8 Milligrm.	oder 0,99 pC.
$^1/_2$ Stunde länger	7 Milligrm.	oder 0,87 pC.
$^1/_2$ Stunde länger	7 Milligrm.	oder 0,87 pC.,

im Ganzen also 7,2 pC. an Gewicht. Das auftretende Sublimat konnte mit Sicherheit als ein Gemenge von Salicylsäure und Phenylenoxyd erkannt werden. Hätte nun der von uns untersuchte Körper Wasser, Salicylsäure, überhaupt eine Beimengung enthalten, so mufste der Rückstand eine ganz veränderte Zusammensetzung zeigen. Es ist aber dieser Rückstand, mit welchem ohne weitere Behandlung die Analyse 2. ausgeführt wurde; der Rückstand ist unveränderte Heptasalicylosalicylsäure. Ein Salicylid von der Formel $C^7H^4O^2$ scheint demnach nicht zu existiren.

Wir haben dann mit Anwendung einer gröfseren Menge von Heptasalicylosalicylsäure auch Kohlenoxyd unter den Zersetzungsproducten nachgewiesen, so dafs die Gleichung:

$$C^{56}H^{34}O^{17} = C^7H^6O^3 + 7\,C^6H^4O + 7\,CO$$

die beim Erhitzen vor sich gehende Zersetzung auszudrücken scheint. Dafs es bei gröfseren Mengen nicht gelingt, Färbung des Rückstandes und Abscheidung von Kohle zu vermeiden, schreiben wir dem Zurückfliefsen der entstandenen Zersetzungsproducte zu. Selbst der geschwärzte Rückstand erzeugt mit Kalilauge noch Salicylsäure.

So weit unsere Erfahrungen reichen, liegt in der Heptasalicylsäure das Endglied der durch Wasseraustritt aus Salicylsäure entstehenden Verbindungen vor. Die ganze Reihe wäre:

$C^{44}H^{10}O^{5}$ Salicylosalicylsäure.
$C^{28}H^{18}O^{9}$ Trisalicylosalicylsäure.
$C^{56}H^{34}O^{17}$ Heptasalicylosalicylsäure.

Offenbar ist das Endglied den beiden ersten Verbindungen analog constituirt:

$$H.O.C^{6}H^{4}.CO.O.6(C^{6}H^{4}.CO.O).C^{6}H^{4}.CO.O.H.$$

Das Resultat der vorstehenden Untersuchung läfst sich in wenige Worte zusammenfassen. Die Salicylsäure ist unfähig, eigentliche Anhydride zu bilden; wo zu einer solchen Anhydridbildung Gelegenheit gegeben wird, entstehen statt derselben Amphidverbindungen, in denen der electrochemische Gegensatz eine andere Vertheilung der Radicale veranlafst hat und der Sauerstoff zwei electrochemisch entgegengesetzte Radicale bindet. In Gemeinschaft mit Fr. Hartmann habe ich früher gezeigt, dafs bei Einwirkung von Glycinsilber auf Chloracetyl nicht Essigamidoglycolsäureanhydrid, sondern Acetursäure, nicht $HHN.CH^{2}.CO.O.CO.CH^{3}$, sondern $CH^{3}.CO.HN.CH^{2}.CO.O.H$ erhalten wird; hier sehen wir in ganz analoger Weise statt des Essigsalicylsäureanhydrids, Benzoylsalicylsäureanhydrids, Salicylanhydrids ... Acetylo-, Benzoylo-*), Salicylosalicylsäure auftreten, und durch Wiederholung des Processes, welcher die Salicylosalicylsäure bildet, Trisalicylo-, endlich Heptasalicylosalicylsäure entstehen.

Hannover, den 8. November 1868.

*) Ueber diese Säure wird Herr Prinzhorn nachträglich berichten.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Valeriansäureäther;

von *A. Wanklyn.*

Die Aether der fetten Säuren waren unter den ersten organischen Verbindungen, welche der Einwirkung von Kalium und Natrium unterworfen wurden. Löwig und Weidmann's Abhandlung, welche Untersuchungen über die Einwirkung der Alkalimetalle auf diese Aether beschrieb, wurde im Jahre 1840 veröffentlicht. Die erlangten Resultate, obgleich meistens richtig so weit sie sich ergaben, wurden zu jener Zeit wenig beachtet, und dieser Gegenstand blieb vernachlässigt bis vor wenigen Jahren, wo er von Geuther, Greiner, Brandes, Frankland, Duppa und mir selbst wieder aufgenommen wurde.

Ein Resultat hat sich mit gröfster Klarheit herausgestellt, und bezüglich desselben ist unter uns Allen von Anfang an vollständige Uebereinstimmung gewesen: dafs nämlich keine Ausscheidung des Alkoholradicals stattfindet. Weder essigsaures noch ameisensaures noch valeriansaures Aethyl geben bei der Einwirkung von Natrium auf es. Aethyl. Aethylchlorür, Aethylbromür und Aethyljodür geben andererseits das Radical Aethyl (oder Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas, welche zusammen Aethyl repräsentiren) bei der Behandlung mit Kalium und Natrium. Angesichts der fundamentalen Verschiedenheit zwischen diesen zwei Klassen von Aethern und unter der Erinnerung daran, dafs in der unorganischen Chemie ein solcher Unterschied in dem Verhalten der verschiedenen Klassen von Salzen eines Metalls nicht gefunden wird, schlug ich 1864 vor, die Aether der fetten Säuren als Salze zu betrachten, in welchen nicht das Alkohol-bildende sondern das Säure-bildende Radical an der Stelle

eines Metalles stehe. Ich schlug vor, das Aethyl-Acetat als Acetyl-Aethylat zu betrachten. Diese Anschauungsweise, welche bei den Chemikern noch nicht viel Anerkennung gefunden hat, ist, wie ich in meiner früheren Abhandlung zeigte, in Uebereinstimmung mit dem gröfseren Theile des bezüglich der chemischen Geschichte dieser Aether Bekannten (so z. B. mit dem, was bei Einwirkung von Ammoniak auf sie statt hat), und sie ist an sich rationell. *A priori* sollten wir geneigt sein, es verständlicher zu finden, dafs C_2H_3O, eine bereits oxydirte Substanz, weniger hartnäckig an Sauerstoff festhänge, als C_2H_5. Mit anderen Worten: wir sollten eher erwarten, dafs Essigäther bei der Reaction zu Acetyl und Aethylhyperoxyd zerfalle, als zu Acetylhyperoxyd und Aethyl.

Die Untersuchungen der oben genannten Chemiker, wenn auch mit den meinigen in dem Punkte übereinstimmend, dafs kein Aethyl entwickelt wird, differiren von den meinigen in mehreren fundamentalen Einzelnheiten. Ihre verschiedenen Abhandlungen, welche in den letzten fünf Jahrgängen der chemischen Zeitschriften zerstreut sind, zeigen, dafs die Einwirkung der Alkalimetalle als eine von sehr complicirter Art betrachtet wurde. Nach Frankland und Duppa's Abhandlung*) betrachten diese Chemiker den Essigäther als bei Gegenwart von Natrium sich polymerisirend und dann der Einwirkung des Natriums in der Art unterliegend, dafs Wasserstoff und Alkohol ausgegeben werden, und zwar 1 Aeq. Wasserstoff für jedes Aeq. Natrium, das an der Einwirkung Antheil nimmt. Und zu derselben Zeit, wo diefs vor sich geht, verhält sich ein anderer Theil des Essigäthers nach Frankland und Duppa in ganz anderer Weise, indem er sich nicht polymerisirt sondern direct eine Ersetzung von

*) Philosophical Transactions [diese Annalen CXXXVIII, 204, 328].

mehr oder weniger von seinem Wasserstoffgehalt durch das Alkalimetall erleidet.

Andererseits sind meiner Ansicht nach die Einwirkungen von Natrium auf solche Aether immer einfacher Art, jedenfalls in der ersten Phase :

$$2\,\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Na^2 = 2\,\left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{matrix}\right\},$$

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Na^2 = \left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\Na\end{matrix}\right\},$$

$$3\,\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + Na^4 = 3\,\left.\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^3\\Na\end{matrix}\right\}.$$

Diefs sind die Gleichungen, durch welche die Einwirkung des Natriums auf Aether der fetten Säuren von mir erklärt worden sind. Sie alle repräsentiren Veränderung derselben Art, nämlich Vertretung des säurebildenden Radicales durch Natrium. Ihre Verschiedenartigkeit beruht darauf, ob das säurebildende Radical einfach isolirt wird oder in Verbindung mit mehr oder weniger Natrium eingeht.

Die erste von diesen Gleichungen wurde 1864 gegeben *). Die zweite wurde 1867 bei der Versammlung der British Association zu Dundee angekündigt und ist in der Zeitschrift: The Laboratory, p. 409 zu finden. Die dritte wurde in einer etwas anderen Form gleichfalls zu Dundee gegeben, aber ausdrücklicher aufgestellt und hervorgehoben bei der letzten Zusammenkunft der British Association zu Norwich. Ein Bericht über die am letzteren Orte gelesene Abhandlung ist veröffentlicht worden **), und daraus ist zu entnehmen, dafs einer meiner Einwürfe gegen die Theorie von Geuther und von Frankland u. Duppa darauf beruht, dafs der Wasserstoff, welcher in einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge frei werden soll, nicht frei wird.

*) Journal of the Chemical Society II, 376.

**) Chemical News v. 11. Sept. 1868; diese Annalen CXLIX, 43.

In dem vorliegenden Aufsatze will ich namentlich die Versuche über Valeriansäureäther beschreiben, bei welchen Natrium-Valeryl erhalten wurde.

Aus dem Umstande, dafs so viele Chemiker über diesen Gegenstand mit so wenig übereinstimmenden Resultaten gearbeitet haben, könnte man auf grofse Schwierigkeiten der Untersuchung schliefsen. Es ist wesentlich, von reinen Aethern auszugehen. Die Hülfe, welche durch quantitative Bestimmungen des Reactionsproductes gewährt werden kann, ist nöthig dafür, dafs man die Reaction selbst richtig deuten könne. Bei den Versuchen mit Valeriansäureäther, und in der That mit jedem Aether mit Ausnahme des Ameisensäure-, Essigsäure- und Propionsäureäthers, ist eine weitere Quelle von Verwirrung und Verwickelung der Umstand, dafs es Isomere der fetten Säuren und also auch ihrer Aether giebt.

Ich gehe zu der Beschreibung meiner Versuche über.

Der Valeriansäureäther wurde titrirt, unter Anwendung von alkoholischer Kalilösung, wie diefs von mir bei einer anderen Gelegenheit beschrieben wurde. 100 Theile des Aethers neutralisirten 30,15 Theile Kalium; theoretisch berechnen sich für reinen Valeriansäureäther 30,08. Der Valeriansäureäther verhielt sich gegen Reagenspapier neutral, und durch die Titrirung kann als verbürgt betrachtet werden, dafs er rein war.

Bei einem Versuche wurden angewendet :

Valeriansäureäther	30,4 Grm.
Natrium	5,8 „
Reiner gewöhnlicher Aether . .	70 CC.

Das Natrium löste sich vollständig ohne Gasentwickelung. Zu dem Reactionsproduct wurde nachher Wasser gesetzt; wiederum fand keine Gasentwickelung statt. Der Wasserzusatz liefs zwei Flüssigkeitsschichten entstehen : eine ölige,

welche natürlich viel Aether enthielt, und eine wässerige, welche stark alkalisch war.

Die wässerige Schichte wurde untersucht. Die Menge des freien Alkali's, mittelst titrirter Säure bestimmt, wurde äquivalent 5,13 Grm. Natrium gefunden. Ferner wurden durch sorgfältiges Abdestilliren der wässerigen Schichte daraus 4,5 Grm. absoluter Alkohol erhalten.

Die ölige Schichte wog, nach dem Vertreiben des Aethers und Trocknen, 19 Grm. Nach 40stündigem Verweilen im leeren Raum über Schwefelsäure verlor sie 0,9 Grm. an Gewicht. Eine Verbrennung der öligen Schichte ergab für sie 66,31 pC. C und 11,7 pC. H, wonach es ganz klar ist, dafs das Product nicht dasselbe sein konnte, wie das von mir 1864 bei Verlängerung der Einwirkung und bei Anwendung einer höheren Temperatur während der Reaction zwischen dem Natrium und dem Aether erhaltene. Ein öliges Präparat, welches unter anderen Bedingungen 1864 dargestellt worden war, ergab 71,48 pC. C und 11,67 pC. H.

Nachdem eine weitere Quantität des öligen Präparates dargestellt worden war, wurde dasselbe fractionirter Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit begann zuerst bei etwa 150° C. überzudestilliren und war bei etwa 200° fast vollständig übergegangen. Aber durch wiederholte fractionirte Destillation wurde sie doch zuletzt in zwei scharf bestimmte, der Menge nach ungefähr gleich viel betragende Portionen geschieden: eine bei 130 bis 140° und eine bei ungefähr 215° C. siedende.

Die niedriger, zwischen 130 und 140° C. siedende Portion war Valeriansäureäther, wie durch Titrirung und durch limitirte Oxydation nachgewiesen wurde. Bei der Titrirung neutralisirten 100 Theile der Flüssigkeit 29,36 Theile Kalium; für reinen Valeriansäureäther berechnen sich theoretisch

30,08 Th. Kalium. Bei der limitirten Oxydation nach dem bekannten Verfahren von Chapman, Thorp und Smith wurden nur Essigsäure und Valeriansäure in äquivalenten Mengen erhalten; in dem gemischten Barytsalz wurden 46,11 pC. Baryum gefunden, während die in einem Gemenge von essigsaurem und valeriansaurem Baryum nach gleichen Aequivalenten theoretisch enthaltene Menge Baryum 46,13 pC. beträgt.

Die höher, bei ungefähr 215° C. siedende Portion (es waren nur Spuren von einer noch höher siedenden Flüssigkeit anwesend, und diese wurden entfernt) ergab bei der Verbrennung Zahlen, welche der Formel $C_5H_{10}O$ entsprechen, und die Flüssigkeit ist ein Polymeres vom Valerylwasserstoff (Valeral). Man bemerkt, dafs sie mit valeriansaurem Amyl isomer ist. Sie unterscheidet sich von diesem Aether durch ihren höheren Siedepunkt, und dadurch, dafs alkoholische Kalilösung auf sie nicht einwirkt, welche das valeriansaure Amyl so leicht zersetzt. (Ich habe valeriansaures Amyl bei anderen Gelegenheiten titrirt und gefunden, dafs es sich ohne Schwierigkeit mittelst alkoholischer Kalilösung zersetzen läfst.)

Das ölige Product erwies sich also bei der fractionirten Destillation als bestehend aus unverändert gebliebenem Valeriansäureäther und dem neuen Producte nach etwa gleichen Theilen. Unter Benutzung des Umstandes, dafs das neue Product durch alkoholische Kalilösung nicht verändert, der Valeriansäureäther aber durch dieses Reagens leicht zersetzt wird, führte ich eine Titrirung des ursprünglichen öligen Productes aus, um mir über die relativen Verhältnisse von Valeriansäureäther und dem neuen Producte Aufschlufs zu verschaffen. 100 Theile des öligen Productes neutralisirten 14,8 Theile Kalium. Da die für reines valeriansaures Aethyl sich theoretisch berechnende Menge 30,08 ist, so ergiebt sich, dafs etwa die Hälfte der öligen Flüssigkeit aus diesem

Aether bestand, welches Resultat das aus der fractionirten Destillation abgeleitete bestätigt.

Fassen wir die experimental erlangten Resultate zusammen, so haben wir :

angewendeten Valeriansäureäther	30,4 Grm.
angewendetes Natrium	5,8 „
als caustisches Natron gefundenes Natrium	5,13 „

die theoretisch für 1 Mol. Valeriansäureäther und 1 Aeq. Natrium sich berechnenden Mengen sind :

Valeriansäureäther	30,4 Grm,
verbrauchtes Natrium	5,38 „
als caustisches Natron zu findendes Natrium	5,38 „

Der Versuch stimmt also in genügender Weise mit dieser Theorie überein. Eben so viele Molecule Valeriansäureäther sind hier angewendet, als Aequivalente Natrium, und alles Natrium ist schliefslich als caustisches Natron vorhanden.

19 Grm. des öligen Productes, welche durch verlängertes Verbleibenlassen im leeren Raume zu 18,1 Grm. geworden waren, wurden aus den genannten Mengen der angewendeten Materialien erhalten. Dieses ölige Product bestand aus 9 Grm. Polyvaleral ($n\,C_5H_{10}O$), während das Uebrige unverändert gebliebener Valeriansäureäther war. Natürlich mufste hier ein beträchtlicher Verlust an Valeriansäureäther bei dem Verdampfen der 70 CC. gewöhnlichen Aethers stattgefunden haben, so dafs die experimental gefundene Menge unveränderten Valeriansäureäthers beträchtlich kleiner sein mufste, als die in Wirklichkeit vorhanden gewesene.

Ferner wurde etwa die Hälfte von dem in der Form von Valeriansäureäther angewendeten Aethyl nachher in der Form von Alkohol neben caustischem Natron vorgefunden.

Diese experimentalen Data beweisen, dafs die folgende Gleichung für die Einwirkung des Natriums auf Valerian-

säureäther bei mäfsig erhöhter Temperatur und bei Gegenwart von viel gewöhnlichem Aether einen richtigen Ausdruck abgiebt:

$$Na_2 + 2\,{}^{C_5H_9O}_{C_2H_5}\}O = \underbrace{{}^{Na}_{C_2H_5}\}O + {}^{C_5H_9O}_{Na}\} + {}^{C_5H_9O}_{C_2H_5}\}O}_{\text{festes Product.}}$$

Auf Zusatz von Wasser zu dem festen Product sollten wir caustisches Natron, Alkohol, Polyvaleral und Valeriansäureäther in den Verhältnissen haben, welche die im Vorstehenden beschriebenen Versuche ergeben haben.

Die Eigenschaften des Polyvalerals $n\,C_5H_{10}O$ werde ich bei späterer Gelegenheit ausführlicher beschreiben. Es ist eine ölige Flüssigkeit von sehr blafs gelber Farbe (ich kann nicht sagen, ob ihm diese Farbe wesentlich zukommt oder nicht). Der Siedepunkt liegt bei ungefähr 215° C. Es hat einen sehr starken und eigenthümlichen Geruch. Bei limitirter Oxydation scheint es nur Valeriansäure zu geben. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist ungefähr 0,90 bei gewöhnlicher Temperatur.

London Institution, November 1868.

Ueber einige an den Propylphycit sich anschliefsende Körper;

von *J. G. Wolff**).

Durch die Untersuchungen von Carius über die Existenz und Darstellung viersäuriger Körper **) wurde, vom

*) Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.

**) Diese Annalen CXXXIV, 71.

Glycerin ausgehend, ein Körper erhalten, der wie ein viersäuriger Alkohol vier vertretbare Wasserstoffatome enthält, der sogenannte *Propylphycit*, $C_3H_8O_4$.

Carius war bei seinen Untersuchungen besonders von dem aus dem Dichlorhydrin durch Substitution durch Brom erhaltenen Bromdichlorhydrin $C_3H_5BrCl_2O$ ausgegangen, indem er, und zwar, wie der Erfolg bewies, mit Recht, annahm, dafs ein Chlorid, welches noch die Hydroxylgruppe enthält, leichter zu einfachen Reactionen geneigt sei, als ein eigentliches, von Hydroxyl freies Chlorid. Aus diesen Beziehungen erklärt es sich auch, dafs Pfeffer und Fittich *) aus dem später von ihnen dargestellten Tetrachloride $C_3H_4Cl_4$ durch die Einwirkung von Kalihydrat keine an den Propylphycit sich anschliefsende Verbindung erhielten, sondern dafs sich dieses Chlorid, offenbar analog dem Aethylenbromür, in das Chlorid $C_3H_3Cl_3$ und Chlorwasserstoff spaltete.

Wie gesagt, haben die Untersuchungen von Carius *festgestellt*, dafs der Propylphycit ein alkoholischer Körper mit vier vertretbaren Wasserstoffatomen ist (viermal die Gruppe HO, enthält), und diefs bewiesen durch die Darstellung sowohl von Säureradical- als auch von Alkoholradical-Verbindungen. Es sind aber doch noch eine grofse Anzahl interessanter Beziehungen unerledigt geblieben und forderte diefs zur Fortsetzung jener Untersuchungen auf.

Unsere Kenntnifs über die Constitution der Alkohole ist seit jener Zeit insofern erheblich vorgeschritten, als man sicher annehmen darf, dafs in einem Alkohol mit demjenigen Kohlenstoffatome, welches die Hydroxylgruppe trägt, noch zwei Atome Wasserstoff verbunden sein müssen, welche dann bei einer der für die Alkohole besonders characteri-

*) Diese Annalen CXXXV, 357.

stischen Reactionen, der Bildung von Aldehyd und Säure, fungiren, z. B.:

Aethylalkohol Essigsäure.

Da der Propylphycit nach den Untersuchungen von Carius auf nur drei Kohlenstoffatome viermal die Elemente des Hydroxyles enthält, so kann er hiernach auch nur mit Rücksicht auf *zwei* seiner Kohlenstoffatome als Alkohol (im eigentlichen Sinne) angesehen werden, wie diefs Carius schon früher hervorhob.

Nachstehende Untersuchung verfolgte den Zweck, die Kenntnifs der an den Propylphycit anschliefsenden Verbindungen zu erweitern und besonders das Verhältnifs festzustellen, in welchem die beiden näher an einander gelagerten Hydroxylgruppen zu ihrem Kohlenstoffatome stehen.

Bromdichlorhydrin des Phycits, $O.Cl_2Br(C_3H_4)H$.

Carius liefs früher die Darstellung dieser Verbindung durch Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin bei 120° in zugeschmolzenen Röhren ausführen. Die Reaction geht auch bei Wasserbadwärme und unter gewöhnlichem Drucke vor sich, und zwar sehr ruhig und glatt, *wenn die Gegenwart von Wasser absolut ausgeschlossen ist;* ist Wasser zugegen, so tritt Zerlegung, resp. Oxydation, der Verbindung ein, es entwickelt sich Kohlensäure und dem Bromdichlorhydrin bleibt eine chlor- und bromhaltige Flüssigkeit beigemengt, welche ich nicht im reinen Zustand darstellen konnte. Sie ist weiter unten beschrieben.

Die Darstellung des Bromdichlorhydrins wurde so ausgeführt, dafs 1 Molecul *getrocknetes* Brom auf 1 Mol. Dichlorhydrin (von 178° Siedepunkt) einwirkte. Die Mischung beider war in einer aufwärts gerichteten tubulirten Retorte

enthalten und letztere mit einem Kühlrohr so verbunden, dafs die entweichenden Bromdämpfe condensirt und zurückgeführt werden mufsten. Als nach 12- bis 16-stündiger Einwirkung keine Entwickelung von Bromwasserstoff mehr wahrzunehmen war, wurde auf etwa 100° erwärmt und durch die heifse Flüssigkeit anhaltend trockene Kohlensäure hindurchgeleitet, bis sie frei von Bromwasserstoff erschien. Es resultiren nach dieser Darstellungsmethode aus 129 Dichlorhydrin 203 bis 206 Bromdichlorhydrin, also fast genau die berechnete Menge (208); das Product ist in allen Eigenschaften mit dem früher von Carius beschriebenen übereinstimmend.

Behufs der völligen Reindarstellung des Bromdichlorhydrins, seiner Trennung von vielleicht noch beigemengtem Dichlorhydrin war bislang, wegen der Nichtdestillirbarkeit des Körpers, keine Methode bekannt; dadurch, dafs ich eine unten beschriebene, sehr schön und leicht krystallisirende Wasserverbindung dieses Bromhydrins auffand, ist in der That allein die Reindarstellung möglich. Bei der mit wasserfreiem Material ausgeführten Darstellung des Bromhydrins krystallisirte dasselbe, mit Wasser zusammengebracht, bis auf den letzten Tropfen, und war demnach vollkommen rein; war dagegen für die Bereitung wasserhaltiges Brom verwendet worden, so blieb in dem beschriebenen Versuch eine bald mehr, bald weniger reichlich entstandene gelbe Flüssigkeit über der Wasserverbindung schwimmend zurück, welche sich durch ihrem dem Aethylenchlorür ähnlichen Geruch und durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnete.

Das aus der Krystallwasserverbindung durch Trocknen über Schwefelsäure erhaltene reine Bromdichlorhydrin ist eine gelblich gefärbte, nicht dickflüssige Flüssigkeit, deren Dampf die Schleimhäute heftig angreift, und welche sich leicht in Aether und Alkohol, etwas schwieriger in Wasser löst.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts und des Ausdehnungscoëfficienten geschah nach der von Kopp angegebenen Methode in einem genau calibrirten Volumometer mit 8,9302 Grm. Substanz.

Beobachtungen :

°C.	CC.	°C.	CC.	°C.	CC.
3,1	4,12153	36,0	4,23399	74,5	4,37616
17,5	4,16785	53,0	4,29646	86,0	4,41957
				100,5	4,47912

hieraus berechnen sich die Ausdehnungscoëfficienten

zwischen		zwischen	
3°,1 u. 17°,5	= 0,000782;	74°,5 u. 86°,0	= 0,000918
17°,5 u. 36°,0	= 0,000869;	86°,0 u. 100°,5	= 0,000999
36°,0 u. 53°,0	= 0,000894;	100°,5 u. 3°,1	= 0,000895.
53°,0 u. 74°,5	= 0,000901;		

Das specif. Gewicht findet sich mit Hülfe der Coëfficienten für 0°,0 = 2,1719; das direct beobachtete specif. Gewicht ist bei 17°,5 = 2,1426.

Verhalten des Bromdichlorhydrins gegen Wasser.

Das Bromhydrin nimmt bei dem Mischen mit Wasser $^1/_6$ bis $^1/_5$ seines Volums davon ohne auffällige Veränderung der äufseren Eigenschaften auf und giebt es bei gelindem Erwärmen zum Theil wieder ab. Kühlt man dagegen die Mischung bis auf 0° ab, so erstarrt sie vollständig zu einer festen schneeweifsen Krystallmasse, die sich, rasch durch Pressen von überschüssigem Wasser befreit, in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahren und selbst auf 25 bis 30° ohne Veränderung erwärmen läfst. Der Luft ausgesetzt zerfliefsen indefs die Krystalle unter partieller Wasserabgabe, und über Schwefelsäure getrocknet hinterlassen sie reines Bromdichlorhydrin. In grofsen schön ausgebildeten Krystallen erhält man das Hydrat, wenn man eine alkoholische Lösung des Hydrins so lange mit Wasser versetzt, als noch

keine bleibende Trübung entsteht, und dann die Lösung der freiwilligen Verdunstung überläfst; es bildet dann farblose, meist sechsseitige Tafeln, welche zu messen und zu zeichnen Herr Prof. Carius so gütig war. Er theilte mir Folgendes darüber mit: „Die Krystalle erscheinen tafelförmig, wie Fig. 1, oder, durch oft vollständiges Fehlen der unteren Flächen o, ähnlich Fig. 2; oft sind dieselben in der Richtung einer Kante o : o lang gestreckt und erhalten dadurch einen monoklinoëdrischen Habitus, ähnlich wie Fig. 3. Die frisch dargestellten Krystalle besitzen gut spiegelnde Flächen; die Flächen c erscheinen oft uneben; sämmtliche Winkel von o : o und o′ : o′ konnten gemessen werden und sind gleich, eben so o′ : c und o : c. Es ergiebt sich, dafs die Krystalle dem rhombischen Systeme zugehörige Combinationen : $0P.P.\breve{P}\infty$ sind und es entsprechen dann in Fig. 1 : o = P, c = 0P, b = $\breve{P}\infty$. Die Messungen sind :

Fig. 1.

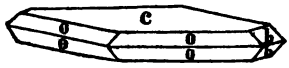


Fig. 2.

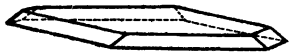


Fig. 3.

o : o = 125° 0′; o : o′ = 151°30′; o : c = 104°15′.
b : b = 127°20′; b : c = 116°20′.

Daraus berechnet sich das Axenverhältnifs :

a : b : c = 0,5418 : 1 : 1,8752.“

Die Analyse gut ausgebildeter und durch Pressen von anhängendem Wasser befreiter Krystalle ergab folgende Zahlen*) :

1) 0,1257 Grm. Substanz lieferten 0,2602 Chlorbromsilber und 0,0026 Silber; diese ergaben 0,2391 Chlorsilber.

*) Die Chlor- und Brombestimmungen geschahen stets nach der Methode von Carius im zugeschmolzenen Rohre; die Bestimmung

2) 0,0716 Grm. Substanz gaben 0,1446 Chlorbromsilber und 0,0039 Silber.

3) 0,2475 Grm. Substanz lieferten 0,0668 Wasser und 0,1442 Kohlensäure.

	gefunden aus		berechnet aus
	1 u. 3	2.	$OCl_2Br(C_3H_4)H.OH_2$
Kohlenstoff	15,91	—	15,92
Wasserstoff	3,00	—	3,09
(Brom) 1 (Chlor) 2	66,71	66,66	66,82
Sauerstoff	—	—	14,17
			100,00.

Das Hydrat besitzt demnach die Formel $OCl_2BrC_3H_5.OH_2$. Durch kaltes Wasser wird nach Vorstehendem das Bromhydrin nicht eingreifend verändert; anders verhält es sich aber gegen Wasser bei Temperaturerhöhung. Wenn man Bromhydrin mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser in Röhren einschmilzt und dann allmälig erwärmt, so erfolgt sehr rasch bei etwa 100° Zersetzung; zuerst löst sich das Hydrin völlig auf, färbt sich dunkeler und dann scheiden sich kohlige Massen aus. Bei dem Oeffnen des Rohres entweicht *Kohlensäure*, die Flüssigkeit reagirt stark sauer von Chlor- und Bromwasserstoff und besitzt einen entschiedenen Phenolgeruch.

Verschiedene, in mannigfach abgeänderter Weise ausgeführte Versuche lieferten stets dasselbe Resultat. Erhitzt man dagegen die Mischung mit vorgelegtem Kühlrohr im

---

des Schwefels in gleicher Weise, aber unter Zusatz von chromsaurem Kalium; die Elementaranalysen wurden sämmtlich mit chromsaurem Blei und, wo es nöthig erschien, mit vorgelegter Kupferspirale ausgeführt. Das Verhältniss des in reiner Silberfällung enthaltenen Bromsilbers zu Chlorsilber wurde in allen Fällen durch Reduction des Gemenges mit Zink in Platingefäßen und Ueberführung des reducirten Silbers in Chlorsilber ermittelt.

Wasserbade, so erfolgt die Zersetzung langsamer und weniger energisch. Das Bromhydrin verschwindet allmälig, indem gleichzeitig der Geruch von verbrennendem Zucker bemerklich wird. Um freien Brom- und Chlorwasserstoff zu entfernen wurde die Lösung mit kohlensaurem Blei, zuletzt mit kohlensaurem Silber behandelt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit reagirte *sauer*, enthielt Silber gelöst und *reducirte dieses schon in der Kälte, rascher und völlig aber beim Erhitzen*; es liefs diese Erscheinung auf das Vorhandensein eines aldehydartigen Körpers schliefsen, und versuchte ich deshalb diesen durch Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether zu gewinnen. Der Rückstand des ätherischen Auszuges lieferte, aber weder mit saurem schwefligsaurem Natrium noch Kalium, eine Verbindung. Auch die von Silber durch Schwefelwasserstoff befreite wässerige Lösung lieferte beim Eindampfen nur eine dickflüssige, sauer reagirende Masse, welche weder krystallisirbare noch überhaupt gut characterisirte Verbindungen bildete. Es war mir in keiner Weise möglich, die entstandenen Körper zu isoliren oder in eine für die Analyse brauchbare Form zu bringen.

Bei Anstellung dieser Versuche ging ich von dem Gedanken aus, dafs aus dem Bromhydrin sich in ähnlicher Weise aldehydähnliche Körper bilden müfsten, wie diefs für das Aethylenbromür von Carius*) nachgewiesen ist, sei es nun, dafs diese Körper drei Atome Kohlenstoff im Molecul, oder ein Vielfaches davon enthielten. Die aufserordentlich leichte Oxydirbarkeit der gebildeten Producte durch Silbersalze veranlafst mich auch jetzt noch zu der Ansicht, *dafs ein Aldehyd wirklich entstanden*, durch den vorhandenen Chlorwasserstoff aber zum gröfsten Theil wieder zersetzt worden ist; ein solcher Aldehyd müfste entweder die Zu-

*) Diese Annalen CXXXI, 172.

sammensetzung $C_3H_5O_2Br$ (als Bromid) oder $C_6H_{10}O_5$ besitzen. — Um über diese Reaction zur Entscheidung zu gelangen, untersuchte ich noch die Einwirkung von wasserfreiem Aethylalkohol auf Bromhydrin bei erhöhter Temperatur in zugeschmolzenen Röhren. Die Reaction der beiden Körper scheint erst bei etwa 120° zu beginnen, denn nach 3 bis 4stündiger Einwirkung bei dieser Temperatur trennt sich der Inhalt des Rohres in eine fast farblose schwerere und in eine braungefärbte leichtere Schicht. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entweicht reichlich *Chloräthyl* und auch Aethyläther; in dem Mafse als letzterer durch Erwärmen verjagt wird, verschwindet auch die farblose Flüssigkeit, und vermuthe ich, dafs dieselbe nur Wasser ist, welche durch den im Alkohol absorbirten Aether aus ersterem abgeschieden wurde. Der Rohrinhalt war noch stark sauer von Chlor- (Brom-)Wasserstoff und enthielt auch noch organische Chlorverbindungen gelöst. Es wurde deshalb der für die Aetherbildung verbrauchte Alkohol ersetzt, wieder erhitzt, das neugebildete Chloräthyl u. s. w. entfernt und diese Operation so lange wiederholt, bis die freie Säure vollkommen verschwunden war; hierzu war etwa 60stündiges Erhitzen und ein Verbrauch von mehr als 4 Theilen Alkohol auf 1 Theil Bromhydrin nothwendig. Der Inhalt der Röhren wurde nun fractionirt destillirt; der zwischen 83 und 120° übergehende Antheil zeichnete sich durch den Geruch nach Fruchtäthern und Rum aus. Er wurde nach dem Vermischen mit Kochsalzlösung durch Aether extrahirt, wodurch eine bei 153° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, welche den erwähnten Geruch in hohem Grade besitzt, dünnflüssig und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und durch Licht rasch gebräunt und zersetzt wird. Aus letzterer Ursache war es mir nicht möglich, den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu bestimmen; ich mufste mich mit einer Chlor- und

Brombestimmung begnügen, in welcher 0,1480 Grm. Substanz 0,2284 Chlorbromsilber und diese 0,1924 Chlorsilber und 0,0035 Silber lieferten, entsprechend 53,77 pC. Br u. Cl.

Ein weiterer Antheil der Destillation wurde zwischen 190 und 210° erhalten und hieraus eine zwischen 203 und 204° siedende, leicht lösliche Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruche dargestellt.

Die Chlor- und Brombestimmung ergab aus 0,2480 Grm. Substanz 0,2628 Chlorbromsilber und 0,0033 Silber, und diese 0,2366 Chlorsilber.

0,2260 Grm. Substanz lieferten 0,0954 Wasser und 0,2981 Kohlensäure.

	gefunden	berechnet aus $C_9H_{14}O_4BrCl$
Kohlenstoff	35,97	35,82
Wasserstoff	4,69	4,67
Brom Chlor	38,58	38,31
Sauerstoff	—	21,13
		100,00.

Ob die Verbindung sich, wie ich vermuthe, wirklich eines Theils an den Propylphycit, andern Theils an einen Aldehyd anschliefst, konnte ich wegen Mangel an Material nicht entscheiden. Vielleicht dürfte *dann* durch die Formel $(C_3H_5O_2Cl).(C_3H_5O_2Br).(C_3H_4)''''$ ihre Constitution angedeutet werden können.

Der Rückstand von der Destillation (welcher in einem der zahlreich angestellten Versuche erst bei 250° zersetzt wurde) war eine dickflüssige braune Masse, leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether; sie enthielt etwas freien Chlorwasserstoff, war aber von demselben durch kohlensaures Silber nicht zu befreien, ohne dafs der Körper selbst verändert worden wäre: es trat bei Zusatz eines Silbersalzes *(und zwar auch in salpetersaurer Lösung)* mo-

mentane Reduction des Silbers ein. Die mit kohlensaurem Silber behandelte Lösung schied nach dem Filtriren noch fortwährend Silber aus, und es wurden in der weiteren Verarbeitung nur Spuren eines nicht krystallisirbaren Baryumsalzes erhalten. Es war demnach die vorliegende Substanz, welche ohne Zweifel mit der durch Einwirkung von Wasser auf Bromhydrin erhaltenen identisch ist, durch das Silberoxyd völlig zerstört werden.

Wie ersichtlich hat auch der Versuch der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Bromhydrin eben so wenig entscheidende Resultate (und auch die sicher in sehr mannigfaltiger Zahl entstehenden Producte nicht rein) geliefert, wie der Versuch der Einwirkung von Wasser auf Bromhydrin. Indefs geht so viel mit Bestimmtheit daraus hervor, dafs die Einwirkung sowohl von Wasser als von Alkohol eine von der der Metalloxydhydrate völlig verschiedene ist, dafs im ersteren Fall aldehydähnliche Körper analog der Zersetzung von Aethylenbromür mit Wasser, vielleicht mit mehr als 3 Atomen Kohlenstoff im Molecul, entstehen, während im letzteren Falle sich Hydroxylderivate bilden.

Trichlorhydrin des Propylphycits $O.Cl_3(C_3H_4)H$.

Trockenes Chlorgas verhält sich gegen Dichlorhydrin in derselben Weise wie Brom. Wenn man eine mit trockenem Chlorgas gefüllte weifse Flasche mit der berechneten Menge Dichlorhydrin beschickt, fest verschliefst und dann dem directen oder auch zerstreuten Licht aussetzt, ist nach Verlauf einiger Tage reichlich Chlorwasserstoff entstanden und das Dichlorhydrin vollkommen in Trichlorhydrin übergeführt. Dieselbe Reaction vollzieht sich in wenigen Stunden, wenn trockenes Chlorgas anhaltend durch Dichlorhydrin von etwa

60° C. hindurchgeleitet wird, bis keine Chlorwasserstoffentwickelung mehr wahrnehmbar ist.

Die Producte zweier in der angegebenen Weise ausgeführter Versuche wurden, jedes für sich, mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und dann untersucht. Das in der Kälte durch Insolation bereitete Hydrin begann bei 172° zu sieden, die Temperatur blieb bei 173° constant; erst zu Ende der Destillation trat Zersetzung unter Ausgabe von Chlorwasserstoff ein. Das in der Wärme erhaltene Hydrin siedete zwischen 172 und 173° und ist, wie die Analyse beweist, identisch mit dem vorigen.

1) 0,1583 Grm. Substanz lieferten 0,4107 Chlorsilber und 0,0041 metallisches Silber.

2) 0,6310 Grm. Substanz gaben 0,5104 Kohlensäure und 0,1735 Wasser.

3) 0,2347 Grm. Substanz lieferten 0,6106 Chlorsilber und 0,0035 metallisches Silber *).

	gefunden		
	1. u. 2.	3.	berechnet aus $OCl_3C_3H_5$
Kohlenstoff	22,06	—	22,02
Wasserstoff	3,06	—	3,65
Chlor	65,03	64,93	65,13
Sauerstoff	—	—	9,80
			100,00.

Das Trichlorhydrin ist eine farblose, in noch höherem Grade als Bromdichlorhydrin die Schleimhäute irritirende Flüssigkeit von ätherischem Geruch, ölartiger Consistenz und 1,4324 specif. Gewicht bei 14°,0 C. Es verhält sich gegen Wasser gleichwie das Bromhydrin, löst sich jedoch leichter in demselben; seine Krystallwasserverbindung, welche feine verfilzte Nadeln bildet, schmilzt schon bei — 4° C. Mit

*) Analyse 1) und 2) wurden mit dem Insolationsproduct, Analyse 3) mit dem warm bereiteten Hydrin ausgeführt.

Wasser erhitzt liefert es dieselben Producte wie das Bromhydrin.

Darstellung und Eigenschaften des Propylphycits.

Obgleich durch die Untersuchungen von Carius das Verhalten des *reinen* Bromhydrins gegen Barythydrat genügend beschrieben wurde, bin ich doch gezwungen, meine bei der Bereitung des Propylphycits gemachten Erfahrungen mitzutheilen. Ich fand nämlich, dafs, je nach der Art und Weise der Ausführung der Reaction, auch ein völlig verschiedenes Resultat erzielt, und dafs die Reindarstellung des Phycits *bedingt* wird von der Anwendung eines absolut reinen Bromdichlorhydrins.

Wendet man das mittelst wasserhaltigen Broms erhaltene *rohe* Bromhydrin direct zur Phycitbereitung an, so nimmt die vollkommene Zerlegung desselben durch Barythydrat tagelanges Erhitzen im Wasserbad in Anspruch, wenn man mit verdünnter Lösung operirt; es entsteht *reichlich oxalsaures* und *kohlensaures Baryum* und der erhaltene Phycit ist so stark verunreinigt, dafs er als solcher gar nicht verwendbar st und ganz andere Eigenschaften besitzt.

Führt man die Reaction unter Anwendung desselben Materials in alkoholisch-wässeriger und nicht verdünnter Lösung aus, dann ist dieselbe so heftig, dafs die Mischung sich erhitzt und braun, mitunter auch zuerst violett, färbt und in der weiteren Behandlung neben oxalsaurem und kohlensaurem Baryum nur humusartige Zersetzungsproducte erhalten werden.

Ich führte die Darstellung des reinen Phycits so aus, dafs ich entweder aus dem rohen Bromhydrin durch Schütteln mit Wasser, worin die oben erwähnte Verunreinigung unlöslich ist, eine Lösung von reinem Bromhydrin darstellte, oder das krystallisirte Hydrat desselben verwendete und die stark

verdünnte Lösung durch Barythydrat [$(C_3H_5OCl_4Br) : (\ddot{B}aH_2O_2)_2$] Anfangs in der Kälte, später in gelinder Wärme zersetzte. Das Baryum wurde dann durch die berechnete Menge Schwefelsäure ausgefällt, und Chlor- (Brom-)Wasserstoff durch überschüssiges kohlensaures Blei grofsentheils entfernt. Die filtrirte Lösung wurde mit kohlensaurem Blei verdampft, der durch längeres Erhitzen im Wasserbad von Wasser befreite Bleirückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, und dann der wieder in Wasser gelöste Phycit noch mehrmals mit kohlensaurem Blei eingedampft. Der zuletzt erhaltene Bleirückstand wurde von Wasser befreit, mit Alkohol völlig extrahirt, die alkoholische Lösung verdunstet, der Phycit in Wasser gelöst, Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff, der noch vorhandene Chlorwasserstoff durch kohlensaures Silber und die stets gelöst werdende geringe Menge des letzteren durch einige Blasen Schwefelwasserstoff ausgefällt. Bei dem Abdampfen der Lösung, zuletzt über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, hinterbleibt der Propylphycit als *vollkommen neutrale* *) und wenig gelblich gefärbte zähe Masse von intensiv süfsem und zugleich gummösem Geschmack; der ihm eigenthümliche Geruch, ähnlich dem siedender Zuckerlösungen, tritt nur beim Abdampfen hervor, ein Beweis, dafs er mit Wasserdämpfen

*) In den bei Bereitung des Propylphycits erhaltenen und mit Alkohol vollkommen ausgewaschenen Bleirückständen ist ein in Wasser leicht lösliches Bleisalz enthalten. Die Lösung desselben wurde durch kohlensaures Silber und Schwefelwasserstoff von beigemengtem Chlorblei befreit und dann das Baryumsalz dargestellt. Durch wiederholtes Fällen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol wurde es gereinigt, bei 100° getrocknet und der Baryumgehalt bestimmt.

0,1449 Grm. Substanz lieferten 0,0941 kohlensaures Baryum, entsprechend 45,16 pC. Baryum; *milchsaures* Baryum enthält 44,64 pC. Baryum; *glycerinsaures* Baryum enthält 39,49 pC. Baryum.

flüchtig ist. Mit Wasser und Alkohol ist er in jedem Verhältnifs mischbar, wird aber durch Aether aus der alkoholischen Lösung in zähen, fest an der Gefäfswand haftenden Tropfen gefällt. Die wässerige Lösung nimmt Barythydrat mit alkalischer Reaction auf, ohne dafs aber durch *Kohlensäure das Baryum ausfällbar ist.*

Wenn man den neutralen Propylphycit vorsichtig (mit eingelegtem Platin) erhitzt, so beginnt er zwischen 150 und 160° zu sieden und es geht *scheinbar* unveränderter Phycit über, welcher aber *sauer* reagirt. Erhöht man dagegen die Temperatur rasch auf 190°, so zersetzt er sich: es tritt *ohne Entwickelung brennbarer Gase Acrolein* auf, und zugleich geht, in verhältnifsmäfsig viel gröfserer Menge als ersteres, eine *saure* Flüssigkeit über. Die Temperatur steigt, nachdem reichlich davon überdestillirt ist, plötzlich unter Verkohlung des Rückstandes. Das erhaltene Destillat wurde fractionirt; dabei ging alles Acrolein zwischen 30 und 40°, und zwar ohne saure Reaction, über. Zwischen 93 und 110° wurde eine dünne saure Flüssigkeit erhalten, welche entschieden den Geruch der Acrylsäure und Essigsäure zeigte; zwischen 150 und 160° destillirte wieder zersetzter Phycit, und weiter erhitzt, wiederholte sich die Acroleïnbildung u. s. w. wie vorher beschrieben.

Das saure Destillat wurde mit Barythydrat behandelt und dadurch ein amorphes Baryumsalz erhalten, dessen Lösung salpetersaures Silber krystallinisch fällte; die Fällung zersetzte sich sehr rasch. Es deutete diefs Verhalten entschieden auf Acrylsäure hin, und versuchte ich deshalb durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Natrium deren krystallisirbares Natriumsalz darzustellen; es bildete dasselbe aber nur eine spröde firnifsartige Masse.

Bei 100° getrocknet lieferten 0,1643 Grm. Substanz durch Glühen an der Luft 0,0998 kohlensaures Natrium.

	gefunden	berechnet aus $C_2H_3NaO_2$	$C_3H_3NaO_2$
Natrium	26,34	28,05	24,45.

Ich halte hiernach das untersuchte Salz für ein Gemenge von essigsaurem und acrylsaurem Natrium; eine Isolirung der beiden Säuren war bei der vorliegenden geringen Menge Substanz nicht wohl thunlich.

Ein Versuch, den Propylphycit im luftverdünnten Raume zu destilliren, wurde bei 8^{mm} Druck und unter 100^0 ausgeführt. Das Destillat, aus *ganz neutralem Phycit* erhalten, reagirte indefs sauer und ist also auch auf solche Weise die Destillation des Phycits nicht möglich. Bemerkenswerth ist aber, dafs in diesem Versuch *kein Acroleïn* auftrat.

Zahlreiche, in der mannigfaltigsten Weise abgeänderte Versuche, die Propylphycitsäure oder eines ihrer Salze *krystallisirt* darzustellen, waren erfolglos. Ich kann in Bezug auf diese Säure dem früher von Carius Mitgetheilten Nichts mehr hinzufügen.

Wenn man auf wasserfreien Propylphycit Chlorschwefel, und zwar in dem Verhältnifs von 8 Atomen wirksamen Chlors auf 1 Molecul Phycit, einwirken läfst, indem man zuletzt die Reaction durch Erwärmen unterstützt, so erhält man aus der, durch Vermischen mit Wasser und Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Schwefel resultirenden Flüssigkeit durch Ausziehen mit Aether eine dickflüssige, Chlor und Schwefel enthaltende Verbindung, welche bei wiederholtem Lösen in Wasser stets von Neuem *Schwefel ausscheidet.* Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung wurde zweimal analysirt, das einemal nach dreimaligem, das anderemal nach viermaligem Lösen in Wasser; im ersteren Fall wurden 6,22 pC. Schwefel und 33,61 pC. Chlor, im zweiten Falle 7,53 pC.

Schwefel und 33,81 pC. Chlor gefunden. Es scheint hiernach nicht möglich, die Verbindung nur einigermafsen gleichmäfsig und constant in die Analyse zu führen. Ich verweise übrigens wegen dieses Verhaltens auf die am Schlufs der Abhandlung erwähnte Glycerinverbindung.

Um die Darstellung eines Chlorids aus einer zum Propylphycit gehörigen Verbindung in anderer Weise zu versuchen, verwendete ich den Triäthyläther des Phycits. Läfst man auf diesen Phosphorsuperchlorid im Ueberschufs und schliefslich bei Wasserbadwärme einwirken, so entweicht Anfangs Chlorwasserstoff und Chloräthyl; die Einwirkung hört aber schon bald auf und der Ueberschufs des Phosphorsuperchlorids bleibt ohne Wirkung. Beim Eingiefsen der längere Zeit erwärmten Mischung in Wasser scheidet sich ein dunkelgefärbtes Oel zum Theil ab, das durch Ausziehen mit Aether vollständig gewonnen werden kann; es ist nicht unzersetzt flüchtig. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten (und vorher durch Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser gereinigten) Verbindung lieferten Zahlen, welche das Verhältnifs von $Cl_2 : C_7$ anzeigen, aber durch den zu geringen Wasserstoffgehalt keine Formel zulassen.

Bei einem Versuch, den Propylphycit durch einen Ueberschufs von Jodwasserstoff bei etwa 100° im zugeschmolzenen Rohre zu reduciren, wurde derselbe völlig zerstört; es war Kohlensäure entstanden und eine feste kohlige Masse abgeschieden worden. Nach Wegnahme des freien Jods mit schwefliger Säure entzog Aether der Lösung *Nichts*, und ebenso blieb auch bei dem Verdampfen der von Jodwasserstoff befreiten Flüssigkeit kein erheblicher Rückstand.

Hiernach scheint die Ueberführung des Propylphycits durch Jodwasserstoff in Propylen- oder Allylen-Verbindungen

nicht ohne Weiteres zu gelingen, und dieser ähnlich einzuwirken, wie es bei Brom- und Chlor-Wasserstoff beobachtet wurde.

Verhalten des Bromdichlorhydrins gegen nascirenden Wasserstoff.

Die hierüber angestellten Versuche wurden so ausgeführt, dafs das Bromhydrin mit Salzsäure gemischt und dann, Anfangs durch Zinn, später durch Zinn und Zink der Wasserstoff entwickelt wurde. Bei Anwendung von Zinn allein war die Reduction selbst in der Wärme eine sehr langsame; sobald aber Zink der Mischung zugegeben wurde, begann die Entwickelung eines mit stark leuchtender Flamme brennenden Gases von eigenthümlichem Lauchgeruch, und zugleich destillirte mit den Wasserdämpfen in die durch Eis gekühlte tubulirte Vorlage ein farbloses Oel.

Das Gas wurde, nachdem durch längeres Entwickeln die Luft verdrängt worden war, in kleinen Fläschchen über Quecksilber aufgefangen, um für die Analyse verwendet zu werden. Durch die Art der Entwickelung mufste es natürlich mit Wasserstoff, und zwar in den verschiedenen Stadien der Entwickelung mit verschieden grofsen Mengen desselben vermischt auftreten. Für die erste Analyse wurde der Inhalt des einen Fläschchens, für die zweite Analyse der des andern verwendet; daraus erklärt es sich, dafs der Procentgehalt an Wasserstoff im einen Falle zu 44,90 pC., im anderen Falle zu 58,90 pC. gefunden wurde.

Die Analyse wurde damit begonnen, dafs das Gas durch Einbringen einer Kalikugel in ein gemessenes Volumen zuerst auf einen Gehalt an Kohlensäure untersucht und davon frei gefunden wurde; dann wurde im Absorptionsrohr durch Schwefelsäure auf einen Gehalt eines zu der Reihe C_nH_{2n} gehörenden Gases geprüft und mit einer zweiten Gasmenge

im Eudiometer dessen Zusammensetzung und die Quantität des beigemengten Wasserstoffs bestimmt*). Schliefslich wurde das mit Schwefelsäure behandelte Gas auf einen Gehalt an irgend einem anderen Kohlenwasserstoff untersucht.

A. Absorptions-Rohr. (Kohlensäurefreies Gas.)

	Vol.	°C.	Druck	Vol. b. 0° 1m Druck
Gas	99,13	22,2	0,6455	59,18
Nach Absorpt. durch SO_2	48,14	19,6	0,5916	26,27

B. Eudiometer.

I. *Nicht mit SO_2 behandeltes Gas.*

Gas	97,43	18,0	0,2497	22,82
+ O	304,73	18,4	0,4520	129,04
+ Luft . . .	397,14	18,7	0,5392	200,41
Nach der Explosion	343,33	18,8	0,4882	156,82
Nach Absorpt. der CO_2	299,06	17,9	0,4619	129,64
+ H	504,92	17,9	0,6554	310,58
Nach der Explosion	244,35	17,0	0,4075	93,74

II. *Mit SO_2 behandeltes Gas.*

Gas	98,64	21,0	0,2500	22,90
+ O und Luft . .	263,75	21,2	0,4109	100,57
Nach der Explosion	203,96	21,0	0,3552	67,29
Nach Absorpt. der CO_2	200,62	21,8	0,3596	66,81

Aus *A.* ergiebt sich, dafs der Inhalt des zuerst analysirten Fläschchens 55,09 pC. eines Gases enthielt, welches durch Schwefelsäure absorbirbar war; aus *B.* II. folgt, dafs der nicht von der Schwefelsäure absorbirte Antheil des Gases reiner Wasserstoff mit Spuren eines nicht bestimmbaren kohlenstoffhaltigen Gases war. Aus *B.* I. ergeben sich folgende Rechnungselemente: $V = 22{,}82$; $O^a = 48{,}90$; $CO_2 = 27{,}18$; Contraction = 43,59, und diese liefern den Beweis, dafs das Gasgemenge aus 41,07 pC. Propylen und 58,90 pC. Wasserstoff bestand. Es sind aus obigen Zahlen keine Gleichungen

*) Das Gas explodirte erst nach dem Zusatz eines $4^1/_2$-fachen Volums an Knallgas.

für ein anderes Gasgemenge ableitbar. Die Differenz zwischen der letzten Ablesung und dem überschüssig zugesetzten Wasserstoff und Stickstoff beträgt nur 1 pC., und ist dadurch erklärlich, dafs bei Anwendung der grofsen Volumina Wasserstoff etwas Luft mit eindrang.

Das während der Reduction in der Vorlage verdichtete Oel wurde in Wasser gelöst, diesem durch Aether entzogen, der Aether abgedunstet, und die rückständige Flüssigkeit über Schwefelsäure getrocknet. Ihr Siedepunkt lag bei 178°.

0,1397 Grm. Substanz lieferten 0,4268 Chlorsilber und 0,0039 metallisches Silber.

0,0793 Grm. Substanz lieferten 0,1738 Chlorsilber und 0,0022 Silber.

	gefunden		berechnet aus $OCl_2 . C_3H_5$
Chlor	55,02	55,10	55,03

Durch den Chlorgehalt und den Siedepunkt ist das Product als *Glycerindichlorhydrin* genügend bezeichnet, und ist seine Entstehung aus dem Bromhydrin durch einfache Substitution des Broms durch Wasserstoff erklärlich.

Aufser *Propylen und Dichlorhydrin* waren keine Producte der Reduction nachweisbar.

Verhalten des Bromdichlorhydrins gegen Kaliumsulfhydrat.

Es war bislang noch keine Schwefelverbindung des Propylphycits bekannt und zugleich sehr wahrscheinlich, dafs eine solche über die Natur desselben sicher entscheiden würde. Die Untersuchung hat das Mercaptan $C_3H_8O_2S_2$ und dessen Oxydationsproduct sicher festgestellt und aufserdem dessen Chlorhydrin $C_3H_6Cl_2S_2$ als wahrscheinlich nachgewiesen.

Wenn auf ein Molecul reines Bromhydrin sechs Molecule Kaliumsulfhydrat, beide in alkoholischer Lösung, einwirken, tritt rasch Erwärmung, Entwickelung von Schwefelwasserstoff

und die Ausscheidung von Brom- und Chlorkalium ein. Nach mehrstündigem Erhitzen der Mischung im Wasserbade ist die Reaction beendet und es fällt beim Verdünnen mit Wasser eine feste flockige Masse reichlich aus, die in Aether, Alkohol, Benzol und Wasser gleichmäfsig unlöslich ist und auf Platinblech unter Verkohlung und Entwickelung schwefliger Säure *vollständig* verbrennt. Die davon abfiltrirte Lösung giebt an Aether nach dem Ansäuern nur Spuren einer sehr heftig riechenden chlorhaltigen Substanz ab (welche indefs bei Darstellung des Mercaptans aus rohem Bromhydrin in gröfserer Menge entstand und weiter unten beschrieben ist). Es ist hiernach die Reaction eine sehr vollkommene und glatte gewesen, die sich genau der Gleichung

$$OCl_2Br(C_3H_4)H + OKaH + (SKaH)_4 = O_2S_2(C_3H_4)H_2Ka_2 + (H_2S)_2 + BrKa + (ClKa)_2$$

anschliefst. In der alkoholischen Lösung ist demnach die Kaliumverbindung enthalten, und diese wird durch Wasser so zerlegt, dafs Kalihydrat und der freie Sulfoalkohol entstehen.

Durch Abwaschen des graulichweifsen pulverigen Mercaptans mit Wasser entfernt man anhängendes Chlorkalium, durch Digestion mit Aether etwa unzersetztes Bromhydrin. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist es ein amorphes hellgraues Pulver, das beim Reiben fest dem Pistill anhaftet und in Kalihydrat, Aether, Alkohol, Wasser, Benzol, selbst in den siedenden Flüssigkeiten, unlöslich ist, dagegen leicht löslich in den alkoholischen Lösungen aller löslichen Schwefelmetalle. Die äufseren Eigenschaften des erhaltenen Körpers liefsen mich von der Analyse desselben absehen, und verwendete ich alles Material für die Darstellung seiner Metallverbindungen und seines Oxydationsproductes, welche sich sämmtlich für die Analyse besser eigneten.

Trägt man in eine frisch bereitete alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, zuletzt bei Siedehitze des Alkohols, so

lange von dem Mercaptan ein, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird, so erhält man eine vollkommen klare hyacinthrothe Lösung von Sulfophycitkalium, aus der beim Erkalten harte mikroscopische Krystallwärzchen sich abscheiden und welche folgende Reactionen zeigt :

Wasser bewirkt bei plötzlichem Zusatz sogleich Fällung des Mercaptans, bei allmäligem Zusatz erst später eine Ausscheidung; *Kupferchlorid* fällt mit rothbrauner Farbe; *salpetersaures Quecksilberoxyd* liefert eine rein *gelbe* Fällung, wenn Quecksilber im Ueberschufs, dagegen eine *fleischrothe* Fällung, wenn Sulfid überschüssig vorhanden ist; *Quecksilberchlorid* fällt weifs; essigsaures *Blei* liefert einen hellbraunen, leicht zersetzbaren Niederschlag. Nach *Ammoniak*zusatz wird durch *Kupferchlorid* ein dunkelbrauner Niederschlag erzeugt.

Die aus neutraler Lösung gefällte Kupferverbindung besitzt im frischen Zustand die Farbe des Eisenoxydhydrats und wird beim Trocknen dunkler und harzartig glänzend. Sie ist in Wasser wie in Alkohol vollkommen unlöslich. Ihre Fällung geschah mit überschüssiger Sulfophycitlösung und wurde der Niederschlag mit Alkohol und Wasser ausgewaschen.

0,2489 Grm. Substanz ergaben 0,5783 schwefelsaures Baryum und 0,0991 Kupferoxyd.

	gefunden	berechnet aus $O_3S_2(C_9H_4)\overset{''}{C}uH_2$
Schwefel	31,91	31,77
Kupfer	31,79	31,47

Die aus ammoniakalischer Lösung durch überschüssiges Kupferchlorid gefällte dunkelbraune Verbindung ist unlöslich in Alkohol, Wasser und Ammoniaklösung.

0,3766 Grm. Substanz gaben 0,2278 Kupferoxyd und 0,6690 schwefelsaures Baryum.

0,3257 Grm. Substanz lieferten 0,0469 Wasser und 0,1637 Kohlensäure.

	gefunden	berechnet aus $O_2S_2(C_3H_4)\overset{''}{Cu}_2$
Kohlenstoff	13,71	13,69
Wasserstoff	1,60	1,52
Schwefel	24,39	24,35
Kupfer	48,31	48,22
Sauerstoff	—	12,22
		100,00.

Die beiden Kupferverbindungen haben also die Formeln $O_2S_2(C_3H_4)\overset{''}{Cu}H_2$ und $O_2S_2(C_3H_4)\overset{''}{Cu}_2$.

Von den Quecksilberverbindungen untersuchte ich nur die rein citrongelbe Fällung, welche durch Vermischen der Sulfophycitlösung mit überschüssiger salpetersaurer Quecksilber-(oxyd)-Lösung entsteht. Bedingung für das gute Gelingen der Fällung ist, dafs dieselbe in ganz verdünnter Lösung geschieht und jede Erwärmung dabei vermieden wird; andernfalls wird die Substanz zerstört, unter Ausscheidung von Schwefelquecksilber. Die fertige Verbindung kann selbst mit heifser verdünnter Salpetersäure ausgewaschen werden, ohne dafs sie sich verändert. Quecksilber kann aus seinen Lösungen, ebenso wie Kupfer, durch überschüssige Sulfophycitlösung so vollkommen ausgefällt werden, dafs Schwefelwasserstoff im Filtrat keine Veränderung hervorbringt.

0,6382 Grm. Substanz gaben durch Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre 0,5464 schwefelsaures Baryum.

0,5634 Grm. Substanz lieferten durch Glühen im Sauerstoffstrom mit kohlensaurem Natrium 0,4940 schwefelsaures Baryum.

0,3318 Grm. Substanz lieferten beim Glühen mit vorher vollkommen entwässertem kohlensaurem Natrium 0,2469 Quecksilber *).

	gefunden		berechnet aus $O_2S_2(C_3H_4)\overset{''}{Hg}_2$
Schwefel	11,79	12,04	11,94
Quecksilber	74,41	—	74,62.

*) Für sämmtliche Analysen waren die Präparate über Schwefelsäure vollkommen getrocknet worden.

Die Verbindung ist nach der Formel $O_2S_2(C_3H_4)\overset{''}{Hg}_2$ zusammengesetzt.

Die durch Quecksilberchlorid erhaltene weifse Fällung enthielt selbst nach tagelangem Auswaschen noch Quecksilberchlorid; die weifse Farbe ging durch mehrtägiges Auswaschen mit Wasser in die gelbe der eben beschriebenen Verbindung über. Es war deshalb wohl die weifse Fällung eine durch Wasser zersetzbare Verbindung von Quecksilberchlorid mit $O_2S_2(C_3H_4)\overset{''}{Hg}_2$.

Der Sulfophycit wird nur schwierig durch verdünnte Salpetersäure oxydirt; erst nach andauerndem Erwärmen des Gemisches im Wasserbade verschwindet das feingepulverte Mercaptan vollständig. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure neutralisirt man mit Barythydrat, filtrirt von den äufserst geringen Mengen schwefelsauren Baryums ab und fällt die durch Verdampfen concentrirte Lösung des Salzes wiederholt mit starkem Weingeist, worin die während der Oxydation entstandenen Zersetzungsproducte leicht löslich sind. Das Baryumsalz der entstandenen Säure ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, amorph, luftbeständig und durch eine Temperatur von 120° nicht veränderlich.

Bei 100° getrocknet lieferten 0,4013 Grm. Substanz vorsichtig verbrannt 0,2480 schwefelsaures Baryum.

0,2376 Grm. Substanz gaben 0,0349 Wasser und 0,0853 Kohlensäure.

	gefunden	berechnet aus $O_8S_2C_3H_6\overset{''}{Ba}$
Kohlenstoff	9,79	9,70
Wasserstoff	1,64	1,62
Schwefel	—	17,25
Baryum	36,34	36,92
Sauerstoff	—	34,51
		100,00.

Aus der heifsen Lösung des Baryumsalzes läfst sich leicht durch Umlegen mit schwefelsaurem Kupfer das entsprechende *Kupfersalz* bereiten; dieses ist mit schön grüner Farbe in Wasser und Alkohol löslich und sehr hygroscopisch.

0,1158 Grm. bei 100° getrockneter Substanz ergaben durch Ausfällen der heifsen Lösung mit Kalihydrat 0,0312 Kupferoxyd.

	gefunden	berechnet aus $O_8S_2C_3H_6\overset{''}{C}u$
Kupfer	21,51	21,31

Das *Cuprammoniumsalz* der Säure entsteht, wenn das gepulverte Kupfersalz mit alkoholischer Ammoniaklösung übergossen wird, oder durch Fällung aus den alkoholischen Lösungen beider Körper. Es ist, im durchfallenden Lichte gesehen, tief blau gefärbt, im reflectirten Licht erscheint es schwarz; es ist unlöslich in Alkohol, leichtlöslich in kaltem Wasser mit blauer Farbe. Die wässerige Lösung bleibt in der Kälte unverändert, läfst aber in der Siedehitze *unter Ausgabe von Ammoniak alles Kupfer als Kupferoxyd so vollständig fallen*, dafs Schwefelwasserstoff das Filtrat nicht verändert.

Im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet ergaben 0,3506 Grm. Substanz durch Erhitzen der Lösung auf 100° 0,0842 Kupferoxyd.

	gefunden	berechnet aus $O_8S_2(C_3H_6)(N_2H_6\overset{''}{C}u)$
Kupfer	19,17	19,13.

Das eigenthümliche Verhalten der wässerigen Lösung in der Siedehitze erklärt sich durch die Gleichung:

$$O_6(SO)_2(C_3H_4)H_2(N_2H_6\overset{'}{C}u)+OH_2=O_6(SO)_2(C_3H_4)H_2(NH_4)H+\overset{''}{C}uO+NH_3.$$

Durch die Auffindung des Disulfopropylphycits wird die Ansicht von Carius über die Constitution des Propylphycits als richtig nachgewiesen. Die Disulfopropylphycitsäure steht zufolge ihrer Entstehung in genau derselben Beziehung zum

Propylphycit, wie die äthylschweflige Säure zum Aethylalkohol; sie zeigt dieselbe typische Ersetzbarkeit je eines Wasserstoffatoms auf je ein in dem Molecul enthaltenes Schwefelatom. Die Formel der erhaltenen Säure wähle ich entsprechend der Anschauungsweise von Carius; sie wird danach

$$O_6\left\{\begin{matrix}(SO)_2\\ C_3H_4\\ H_2 . H_2\end{matrix}\right. .$$

Es dürfte überhaupt wohl nicht wahrscheinlich sein, dafs je sicher darüber entschieden wird, welche der beiden jetzt herrschenden Ansichten über die Constitution der ätherschwefligen Säuren die *richtigere* ist, denn für beide bestehen ja entscheidende Reactionen. Auch die neuerdings im Laboratorium von Strecker aufgefundene interessante Entstehungsweise der äthylschwefligen Säure, aus einem schwefligsauren Salz und Jodäthyl, schliefst sich ganz genau an die Betrachtungsweise von Carius an.

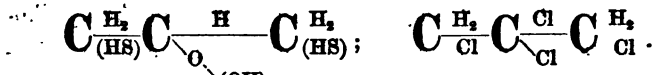
Nach der von mir gewählten Formel des Glycerins: $C\frac{H_2}{(HO)}C\frac{H}{\diagdown O \diagdown H}C\frac{H_2}{(OH)}$, welche durch das Verhalten des Glycerins gegen Salzsäure (die die beiden Hydroxylgruppen des Glycerins leicht durch Chlor ersetzt, die mittlere, von mir *nicht* als Hydroxyl aufgefafste Gruppe dagegen *nicht* substituirt) sehr wahrscheinlich gemacht wird, leiten sich die hierher gehörenden Körper in folgender Weise ab:

$$C\frac{H_2}{(OH)}C\frac{H}{\diagdown O \diagdown H}C\frac{H_2}{(OH)}\ ; \qquad C\frac{H_2}{Cl}C\frac{H}{\diagdown O \diagdown H}C\frac{H_2}{Cl}$$

Glycerin — Dichlorhydrin.

$$C\frac{H_2}{(OH)}C\frac{H}{\diagdown O \diagdown (OH)}C\frac{H_2}{(OH)}\ ; \qquad C\frac{H_2}{Cl}C\frac{H}{\diagdown O \diagdown Br}C\frac{H_2}{Cl}$$

Propylphycit — Bromdichlorhydrin.



Disulfopropylphycit

Allylenchlorid
(Tetrachlorglycid.)

Die Stellung der beiden Sauerstoffatome an dem mittleren Kohlenstoffatom des Propylphycits mufs hiernach so aufgefafst werden, dafs das eine derselben seiner Entstehung nach einer Hydroxylgruppe angehört, das andere dagegen in näherer Beziehung zum Radicale steht und nur unter besonderen Umständen das nächstliegende Wasserstoffatom in die Form des Hydroxyls einzwängt. Nach der gegebenen Ableitung nehme ich also im Glycerin und auch im Dichlorhydrin ein mit Sauerstoff verbundenes Wasserstoffatom an, welches durch Brom oder Chlor so substituirt wird, dafs die Lage des Sauerstoffatoms unverändert dieselbe bleibt; wenn man die Elemente HO auch in diesem Falle als Hydroxyl bezeichnet, so ist dieſs eben ein *in sich* substituirbares Hydroxyl.

Pfeffer und Fittig*) erhielten aus dem oben schon mehr erwähnten Tetrachlorid $C_3H_4Cl_4$ durch Behandeln mit alkoholischer Kaliumsulfhydrat-Lösung einen rothgefärbten dickflüssigen, heftig riechenden und mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper, welcher neben Schwefel auch Chlor (40,55 pC.) enthielt und dessen Formel jene Chemiker nicht feststellten. Bei Darstellung des Disulfophycits aus rohem Bromhydrin erhielt ich einen in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen gleichen Körper, der auch Chlor und Schwefel enthielt.

Seine alkoholische Lösung lieferte mit salpetersaurem Quecksilberoxyd eine weifsliche Fällung, welche mit Alkohol und Wasser gewaschen, dann getrocknet und analysirt wurde.

---

*) A. a. O.

0,2537 Grm. Substanz lieferten 0,3252 schwefelsaures Baryum und 0,1560 Quecksilbersulfid.

	gefunden	berechnet aus $S_2Cl_2(C_2H_4)\overset{\prime\prime}{Hg}$
Schwefel	17,60	17,07
Quecksilber	53,01	53,35
Chlor	—	40,01

Bemerken mufs ich noch, dafs diefs chlorhaltige Mercaptan leicht Schwefel auflöst und dann nur sehr schwierig von diesem trennbar ist.

Der von Carius dargestellte Triäthyläther des Propylphycits ist von seinem Entdecker ausführlich beschrieben worden, zugleich aber auch so interessant, dafs ich mich veranlafst sah, sein specif. Gewicht und den Ausdehnungscoëfficienten zu bestimmen. Dabei wurde die Thatsache festgestellt, dafs dieser Aether beim Mischen mit Wasser eine bedeutende Contraction erleidet; wenn man einen Tropfen davon auf Wasser von 16°,5 bringt, trübt er sich und sinkt dann rasch im Wasser zu Boden. Die Bestimmung der Ausdehnung geschah wie die des Bromhydrins, und zwar mit 3,8313 Grm. Substanz; die beobachteten Daten sind:

°C.	CC.	°C.	CC.	°C.	CC.
16,5	3,98882	38,4	4,06415	64,1	4,17974
28,5	4,03431	52,5	4,12966	74,5	4,22596
				84,0	4,27426

Hieraus berechnet sich die Ausdehnung für je 1° C.

zwischen		zwischen	
0°,0 u. 16°,5	= 0,000963;	52°,5 u. 64°,1	= 0,001099
16°,5 u. 28°,5	= 0,000965;	64°,1 u. 74°,5	= 0,001131
28°,5 u. 38°,4	= 0,000966;	74°,5 u. 84°,0	= 0,001295
38°,4 u. 52°,5	= 0,001044;	0°,0 u. 84°,0	= 0,001129

Das direct gefundene specif. Gewicht bei 16°,5 C. ist = 0,96051, das mit Hülfe der Coëfficienten berechnete specif. Gewicht für 0° C. ist = 0,9760.

Die eigenthümliche Constitution des Bromdichlorhydrins machte es sehr wahrscheinlich, dafs die aus den möglichen Cyanderivaten sich ableitenden kohlenstoffreicheren Säuren sich an die Fruchtsäuren anschliefsen würden.

Verschiedene Versuche, Cyanverbindungen darzustellen, lieferten zwar den Beweis, dafs solche entstehen, aber auch, dafs die Reindarstellung derselben sehr schwierig ist. Durch Erhitzen des Bromhydrins mit einem Ueberschufs von Cyankalium oder Cyansilber in alkoholischer Lösung treten äufserst heftig riechende Cyanverbindungen auf; es gelang mir aber niemals, dieselben frei von Chlor und Brom, oder überhaupt isolirt zu erhalten *).

Wie schon früher erwähnt, tritt bei Darstellung des Bromhydrins mittelst *wasserhaltigen* Broms stets eine nicht krystallisirbare, in Wasser unlösliche und nach Elaylchlorür riechende Flüssigkeit auf. Durch wiederholtes Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser suchte ich sie von Bromhydrin zu befreien und unterwarf sie dann über Schwefelsäure getrocknet der Analyse, da die Verbindung nicht unzersetzt destillirbar ist und eine weitere Reinigung mir in keiner Weise gelang.

1. 0,3537 Grm. Substanz gaben 0,7477 Silberfällung und 0,0026 metallisches Silber, und diese 0,6330 Chlorsilber.
2. 0,4078 Grm. Substanz lieferten 0,0695 Wasser und 0,2488 Kohlensäure.

---

*) Nach einer Mittheilung des Herrn Professor Carius werden die hierher gehörigen Untersuchungen im chemischen Laboratorium zu Marburg fortgesetzt.

3. 0,2610 Grm. Substanz gaben 0,5519 Chlorbromsilber.

4. 0,3510 Grm. Substanz lieferten 0,2198 Kohlensäure und 0,0611 Wasser.

	gefunden aus der Analyse		berechnet aus
	1. u. 2.	3. u. 4.	$C_{12} : H_{18} : Br_6 : Cl_6 : O_4$
Kohlenstoff	16,64	17,07	16,75
Wasserstoff	1,89	1,93	1,93
Brom und Chlor	74,04	73,67	74,42
Sauerstoff	—	—	6,90
			100,00.

Als Formel dürfte die eben angegebene Zusammensetzung wohl keinen Werth haben; denn jedenfalls ist die untersuchte Flüssigkeit ein Gemenge, und zwar aus irgend einem an das Aethylenbromür sich anschliefsenden Körper und andererseits aus einer Verbindung, die in naher Beziehung zum Propylphycit steht. Denn wenn die Substanz in verdünnter alkoholischer Lösung mit Barythydrat in der Wärme behandelt wird, entsteht einentheils *oxalsaures Baryum* in reichlicher Menge neben kohlensaurem Baryum, und anderntheils eine dickflüssige Baryumverbindung, welche alkalisch reagirt und sich verhält wie eine Lösung von Baryt in Propylphycit; andere Producte der Reaction konnten nicht nachgewiesen werden. Die Oxalsäure wurde als Kalksalz durch die Krystallform, das Verhalten und durch die Analyse nachgewiesen.

0,1074 Grm. bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,0474 Calciumoxyd.

	gefunden	berechnet aus $C_2Ca_2O_4$
Calcium	32,01	32,30.

Im Anschluss an vorstehende Untersuchung thue ich noch eines Körpers Erwähnung, der bei Darstellung des Dichlorhydrins $C_3H_6OCl_2$ aus Glycerin durch Einwirkung von Chlorschwefel auftritt. Es ist eine dickflüssige, Chlor und Schwefel enthaltende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwierig und in Aether leicht löslich ist; sie zeichnet

sich aus durch *fortwährend fortgesetzte Ausscheidung von schwefliger Säure und Schwefel* (neben einer geringen Menge süfsschmeckender Flüssigkeit), welche am Raschesten unter Wasser und in feuchter Luft erfolgt, aber auch über Schwefelsäure *nicht* sistirt.

Die durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser und folgendes Ausfällen derselben mit verdünntem Alkohol gereinigte Substanz wurde im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,5678 Grm. Substanz lieferten 0,5594 Chlorsilber, 0,0041 metallisches Silber und 1,0880 schwefelsaures Baryum.
2. 0,1752 Grm. Substanz gaben 0,1783 Chlorsilber, 0,0044 metallisches Silber und 0,2847 schwefelsaures Baryum.
3. 0,2927 Grm. Substanz gaben 0,2804 Kohlensäure und 0,1613 Wasser.

	gefunden aus		berechnet aus	
	1.	2. u. 3.	$C_6H_{12}S_2O_4Cl_2$	$C_6H_{10}S_2O_4Cl_2$
Kohlenstoff	—	26,12	25,5	25,6
Wasserstoff	—	6,12	4,2	3,5
Schwefel	26,33	22,32	22,6	22,7
Chlor	24,37	25,99	25,1	25,25
Sauerstoff	—	—	22,6	22,95
			100,00	100,00.

Da die Analyse keinen sichern Anhalt bot, untersuchte ich das Verhalten des Körpers nach einigen Seiten hin. Alkoholisches oder wässeriges Kalihydrat zersetzt denselben nicht vollkommen; wendet man dagegen Natriumalkoholat und zwar beide in alkoholischer Lösung an, so tritt schon bei gelinder Erwärmung die Entwickelung von Chloräthyl und Aethyläther ein und zugleich scheidet sich eine feste Natriumverbindung ab, während der Alkohol ein heftig riechendes Glycerin-Mercaptan gelöst enthält.

Das ausgeschiedene Natriumsalz wurde mit Alkohol gewaschen und zeigte dessen wässerige Lösung alle Reactionen der *schwefligen* Säure.

Ein daraus dargestelltes und getrocknetes Bleisalz lieferte in der Analyse aus 0,5417 Grm. Substanz 0,5715 schwefelsaures Blei.

	gefunden	berechnet aus $O_3S\overset{\cdot\cdot}{P}b$
Blei	71,96	72,03
Schwefel	11,18	11,19.

Die alkoholische Lösung des Mercaptans wurde mit Wasser und Aether geschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand in Alkohol gelöst. Die Lösung lieferte die Reaction einer organischen Chlorverbindung und gab mit Quecksilberchlorid eine weifsliche amorphe Fällung, die gewaschen und getrocknet in der Analyse folgende Zahlen lieferte: 0,1237 Grm. Substanz gaben 0,0885 Schwefelquecksilber und 0,0793 schwefelsaures Baryum, entsprechend 61,73 pC. Quecksilber und 8,81 pC. Schwefel. Wenn man annimmt, dafs durch die angewandte Salpetersäure nicht aller Schwefel der Verbindung oxydirt worden sei, läfst sich der Quecksilbergehalt gut auf die Formel $OSCl(C_3H_5)\overset{\cdot\cdot}{H}g$, mit 61,63 pC. Hg, beziehen.

Dann würde der ursprünglich aus Glycerin erhaltene Körper ein Gemenge, oder eine Verbindung gleicher Molecule $O_2Cl.(SO).(C_3H_5)$ und $OSCl.(C_3H_5)H_2$ gewesen sein, vielleicht aber auch die Constitution eines gechlorten Unterschwefligsäure-Aethers besitzen: $O_3Cl_2.(S_2O)(C_3H_5)_2$.

Nach der ersten Betrachtungsweise würde er sich mit Natriumalkoholat so zersetzen, dafs aus dem gechlorten schwefligsauren Glycerin schwefligsaures Natrium, Chloräthyl und der Diäthyläther des Glycerins entstehen, das vorhandene Mercaptan aber unverändert bleiben würde.

Es ist natürlich, dafs die Analyse eines fortwährend veränderlichen Körpers keine sicheren Resultate geben konnte; der viel zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt ist vielleicht auch durch einen Rückhalt an Wasser oder Aethylalkohol, trotz mehrtägigen Trocknens, veranlafst worden.

Die Entstehung des Körpers ist übrigens ganz entsprechend den Erfahrungen, die Herr Prof. Carius bei Einwirkung des Chlorschwefels auf Aethylalkohol machte; auch dort trat neben schwefligsaurem Aethyl noch Aethylmercaptan auf, wie sich in der Einwirkung des Chlorschwefels auf Glycerin intermediäre Producte bilden *mußten*.

Ich ergreife die Gelegenheit, welche sich mir an dieser Stelle bietet, dem Herrn Prof. Carius, welcher mich veranlaßte, vorstehende Untersuchung auszuführen, öffentlich meinen besten Dank abzustatten für die Freundlichkeit, mit welcher er meine Arbeit unterstützte.

Marburg, im November 1868.

Ueber die Vereinigung des Stickstoffs im freien Zustande mit Acetylen und die directe Synthese der Cyanwasserstoffsäure;

von *M. Berthelot**).

Der freie Stickstoff zeichnet sich bekanntlich durch sein indifferentes Verhalten gegenüber der Mehrzahl der anderen Körper aus; nur unter dem Einflusse des electrischen Funkens gelingt es, diese Indifferenz aufhören zu lassen, sei es gegenüber dem Sauerstoff, wie in Cavendish' berühmtem Versuche, sei es gegenüber dem Wasserstoff, wo sich Spuren von Ammoniak bilden. Ich habe eine neue Reaction der-

---

*) Compt. rend. LXVII, 1141.

selben Ordnung beobachtet : nämlich die directe Vereinigung des freien Stickstoffs mit dem Acetylen, wobei Cyanwasserstoffsäure entsteht.

Das Acetylen ist ein mit einer bemerkenswerthen chemischen Activität ausgestatteter Kohlenwasserstoff. Aus den in ihm enthaltenen Elementen direct durch Synthese derselben gebildet, kann es dann mit Wasserstoff im Entstehungszustand und selbst im freien Zustand zu ölbildendem Gas oder Aethylen, dann zu Aethylenwasserstoff vereinigt werden; das freie Acetylen kann direct mit Sauerstoff im Entstehungszustand zur Bildung von Oxalsäure vereinigt werden; die Alkalimetalle wirken leicht auf das Acetylen ein, unter Bildung von Verbindungen wie C_4HK, C_4K_2 u. s. w. Dieselbe chemische Activität zeigt sich für das Acetylen und den Stickstoff im freien Zustand. Wenn man nämlich durch ein Gemische dieser beiden Gase mittelst eines Ruhmkorff'schen Apparates eine Reihe electrischer Funken hindurchschlagen läfst, so nehmen die Gase alsbald den characteristischen Geruch der Cyanwasserstoffsäure an; man braucht sie dann nur mit Kali zu schütteln, um die neu entstandene Verbindung zu Cyankalium umzuwandeln und die Reactionen einer Cyanverbindung sich zeigen zu lassen. Man kann sie auch mit den bekannten Mitteln quantitativ bestimmen.

Unter den eben beschriebenen Umständen ist das Auftreten der Cyanwasserstoffsäure begleitet von dem von Kohle und von Wasserstoff, welche durch eine für sich vor sich gehende, aber gleichzeitig stattfindende Zersetzung des Acetylens zum Vorschein gebracht werden. Diese Complication kann in der Art vermieden werden, dafs man dem Gemische von vornherein ein angemessenes Volum Wasserstoff, z. B. das zehnfache von dem des Acetylens, zusetzt. Man beobachtet alsdann keine Ausscheidung von Kohle und die Reaction entspricht der folgenden Gleichung :

$$C_4H_2 + N_2 = 2\,C_2HN.$$

Mit anderen Worten: das Acetylen und der Stickstoff verbinden sich nach gleichen Volumen und ohne Condensation: das sind dieselben Verhältnisse, welche sich bei der Verbindung des Cyans mit dem Wasserstoff zeigen:

$$C_4N_2 + H_2 = 2\,C_2HN.$$

Die Bildung der Cyanwasserstoffsäure bei der Einwirkung des Stickstoffs auf das Acetylen geht Anfangs ziemlich rasch vor sich, aber sie verlangsamt sich sehr bald. Bei einem mit 160 CC. eines Gasgemisches, das aus 10 Vol. Acetylen, 14,5 Stickstoff und 75,5 Wasserstoff bestand, fand ich nach $1^1/_2$ stündigem Durchschlagen electrischer Funken 8 CC. (10 Milligrm.) Cyanwasserstoffsäure, ohne Abscheidung von Kohle. Wenn die Einwirkung einzuhalten beginnt, so kann man sie in der Art von Neuem zum Vorschein bringen, dafs man die Cyanwasserstoffsäure vermittelst eines befeuchteten Stückchen Aetzkali's entfernt und dann das so gereinigte Gas wiederum der Einwirkung der Funken aussetzt. Aber zuletzt wird die Einwirkung immer schwächer, wegen der zunehmenden Verdünnung des Acetylens.

Man kann die Einwirkung eine vollständige sein lassen und ein bestimmtes Volum Acetylen gänzlich zum Verschwinden bringen, wenn man vor Beginn der Reaction in das, das Gasgemische enthaltende Glasrohr einen Tropfen concentrirter Kalilösung bringt, um die Cyanwasserstoffsäure in dem Mafse, wie sie sich bildet, zu absorbiren. Ich habe so bis zu fünf Sechstel eines bekannten Volums Acetylen zu Cyanwasserstoffsäure umgewandelt (wohin das sechste kam, erklärt sich durch die unvermeidliche Einwirkung des Wasserdampfes, welcher Kohlenoxyd und Kohlensäure bildet, wie ich festgestellt habe). Dieser Versuch erforderte ein 12- bis 15-stündiges Durchschlagenlassen von Funken. Umgekehrt habe ich unter Anwendung eines Ueberschusses von Acetylen mehr

als die Hälfte eines gegebenen Volumes Stickstoff zu Cyanwasserstoffsäure umwandeln können. Auch der Rest wäre bei längerer Dauer des Versuches ohne Zweifel verschwunden.

Die Anwesenheit von schon gebildeter Cyanwasserstoffsäure hemmt, wie bereits bemerkt, die Reaction. Dieser Umstand erklärt sich, sofern das Gemische von Cyanwasserstoffsäure und Wasserstoff bei fortgesetztem Durchschlagen electrischer Funken bald Acetylen bildet: die entgegengesetzte Reaction von der vorhergehenden und eine, welche auch nicht bis zur Vollständigkeit bewirkt werden kann. Mit anderen Worten: zwischen dem Wasserstoff, dem Stickstoff, dem Acetylen und der Cyanwasserstoffsäure stellt sich, unter dem Einflusse electrischer Funken, ein gewisses mit den Mengenverhältnissen variabeles Gleichgewicht her, welches die Bildung desjenigen der vier Gase bedingt, das in dem Gemische noch nicht oder nicht in zureichender Menge enthalten ist. Diese Erscheinungen sind denjenigen ganz ähnlich, welche ich für das Verhalten der Aether und für die Bildung der bei hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen habe.

Das Ammoniak, von welchem ich vermuthet hatte, dafs es für das Zustandekommen dieser Erscheinungen etwas beitrage, spielt bei denselben keine bemerkbare Rolle; denn ich habe die Bildung desselben nicht nachweisen können, höchstens nur zweideutige Spuren desselben gefunden. Ich habe auch festgestellt, dafs bei der Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf wasserstofffreien Kohlenstoff, wenn nur Rothglühhitze das die Einwirkung Einleitende ist, bei der Bildung von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak keine Spur Acetylen entsteht.

Reiner Stickstoff erlangt unter dem Einfluſs eines längere Zeit andauernden Funkenstromes nicht die Eigenschaft, sich dann mit Wasserstoff oder mit Acetylen zu vereinigen.

Die Umwandlung des freien Stickstoffs zu Cyanwasserstoffsäure, durch die Vereinigung desselben mit dem Acetylen, giebt zu einer anderen interessanten Schlufsfolgerung Anlafs: Ich habe nämlich festgestellt, dafs alle Kohlenwasserstoffe bei Einwirkung electrischer Funken Acetylen entstehen lassen; hiernach scheint es, dafs der Stickstoff in Mischung mit dem Dampf irgend eines Kohlenwasserstoffes auch Cyanwasserstoffsäure bilden müsse. Ich habe diese Schlufsfolgerung für das ölbildende Gas und den Hexylenwasserstoff (aus Erdöl) bestätigt gefunden. Operirt man bei Anwesenheit von Kali, so genügt ein 2 bis 3 Minuten lang andauernder Funkenstrom, um dann mit den Reactionsproducten Berlinerblau zu erhalten. Es ist diefs also ein Merkmal des Stickstoffs, und zwar ein sehr empfindliches und leicht zu constatirendes.

Diese Bildung von Cyanwasserstoffsäure ist eine so deutlich sich zeigende, dafs sie zu verschiedenen Täuschungen bezüglich der vermutheten Vereinigung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff Veranlassung gegeben hat. In der That giebt Gaskohle, die in einer Atmosphäre von Stickgas durch den electrischen Flammenbogen erhitzt wird, Spuren von Cyanverbindungen. Aber die Bildung dieser Verbindungen beruht auf der Existenz von Wasserstoff in der Kohle und auch auf der Anwesenheit von Wasserdampf in den Gasen; operirt man mit wasserstofffreier Kohle und mit trockenem Stickgas, so bildet sich nicht mehr eine bemerkbare Menge Cyanwasserstoffsäure. Umgekehrt läfst das gewöhnliche Cyangas bei seiner Zersetzung durch electrische Funken gewöhnlich Stickstoff, welcher noch Spuren von Cyanverbindungen enthält; aber es ist leicht, darin auch die Anwesenheit einer Spur Acetylen nachzuweisen, als unwiderleglichen Beweis der Anwesenheit von Wasserstoff; dieser Wasserstoff rührt von unvollständigem Trocknen des Cyanquecksilbers her. Aber das trockene und vollkommen reine Cyan kann durch den

electrischen Funken vollständig zu Kohlenstoff und Stickstoff zersetzt werden, wie schon Buff und Hofmann beobachtet hatten und ich es bestätigt gefunden habe. Diefs beweist auf anderem Wege, dafs das Cyan nicht durch den Funken gebildet werden kann.

Die hier dargelegten Thatsachen stellen die directe Synthese der Cyanwasserstoffsäure fest. Der Kohlenstoff vereinigt sich zunächst mit dem Wasserstoff zu Acetylen :

$$C_4 + H_2 = C_4H_2,$$

und dann das Acetylen mit dem Stickstoff zu Cyanwasserstoffsäure :

$$C_4H_2 + N_2 = 2\,C_2HN.$$

Man wufste bereits, dafs bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein bis zu sehr hoher Temperatur erhitztes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle Cyankalium entsteht : eine Reaction, deren Mechanismus noch nicht vollständig erklärt ist. Ich glaube, dafs dieser Mechanismus dem der Synthese der Cyanwasserstoffsäure analog ist; mit anderen Worten : es würde sich zuerst Kaliumacetylür C_4K_2 bilden, welche Verbindung ich in der That durch die Einwirkung von Kalium auf kohlensaures Kali erhalten habe; die Bedingungen zur Bildung von Cyankalium sind nun dieselben wie die zur Bildung von Kalium. Das Kaliumacetylür würde sich dann mit Stickstoff vereinigen :

$$C_4K_2 + N_2 = 2\,C_2NK,$$

genau so, wie das freie Acetylen sich mit Wasserstoff vereinigt.

Die Umwandlung des Acetylens zu Cyanwasserstoffsäure giebt noch zu anderen Bemerkungen Veranlassung. Ich habe nämlich gefunden, dafs die Cyanwasserstoffsäure bei Einwirkung von Jodwasserstoffgas zu Sumpfgas umgewandelt werden kann :

$$C_2HN + 3\,H_2 = C_2H_4 + NH_3.$$

Ebenso ist es mit dem Acetylen, das aus dem Sumpfgas durch eine Umwandlung des letzteren entsteht, welche fast zu einer vollständigen gemacht werden kann (wie ich nächstens nachweisen werde) :

$$2\,C_2H_4 = C_4H_2 + 3\,H_2.$$

Aus dem Acetylen kann wieder Sumpfgas, d. h. ein um die Hälfte wehiger condensirter Kohlenwasserstoff, durch die Dazwischenkunft eines stickstoffhaltigen Derivates, der Cyanwasserstoffsäure, erhalten werden. So bildet das Cyan wieder die Cyanüre :

$$(C_2N)_2 + H_2 = 2\,C_2HN;$$
$$(C_2H)_2 + N_2 = 2\,C_2HN.$$

Dieses entsprechende Verhalten ist um so bemerkenswerther, als sowohl das Acetylen als auch das Cyan Derivate liefern können, welche 4 Aeq. Kohlenstoff enthalten. Beide nämlich können sowohl zu Oxalsäure $C_4H_2O_8$ als auch zu Aethylenhydrür C_4H_6 umgewandelt werden.

Ich will zum Schlusse noch eine Bemerkung anderer Ordnung hinzufügen, welche sich auf die chemische Wirkung der Electricität bezieht. Ich habe festgestellt *), dafs die Cyanwasserstoffsäure ein, wenn man von ihren Elementen ausgeht, unter Wärmeabsorption gebildeter Körper ist; ich habe andererseits so eben gezeigt, dafs die Cyanwasserstoffsäure durch directe Vereinigung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs hervorgebracht werden kann, unter den auf einander folgenden Einflüssen des electrischen Flammenbogens und des electrischen Funkens. Der electrische Strom, welcher in diesen Formen wirkt, besitzt also die Eigenschaft, die zur directen Bildung der unter Wärmeabsorption entstehenden Verbindungen nöthige Arbeit zu leisten; ich lege dieser Schlufsfolgerung einige Wichtigkeit bei.

*) Annales de chimie et de physique [4] VI, 432.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.

37) Ueber eine neue Bildungsweise des Glycocollamids und über die Constitution des Harnstoffs;

von *W. Heintz.*

Die Methode, nach welcher es mir *) gelungen ist, das Glycocollamid darzustellen, liefert stets neben viel Diglycolamidsäurediamid nur eine kleine Menge dieses Körpers und aufserdem ist sie ziemlich umständlich. Diefs war ein Grund, welcher mich veranlafste, eine andere Darstellungsmethode desselben zu suchen. Aufserdem aber wünschte ich, die Natur jenes Körpers dadurch vollkommen darzulegen, dafs er sich als ein directes Derivat des Glycocolls darstellte.

Dafs es nicht gelingt, das Glycocollsilber durch Einwirkung von Jodäthyl in den Glycocoläther umzuwandeln, aus dem dann durch alkoholisches Ammoniak das Glycocollamid leicht müfste dargestellt werden können, habe ich **) bei einer früheren Gelegenheit bewiesen. Ich mufste also einen anderen Weg einschlagen.

Der Gedanke, das Glycocoll möchte durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks bei hohen Temperaturen unter Bildung von Wasser, dessen Entstehung durch die Gegenwart des leicht Wasser aufnehmenden absoluten Alkohols noch befördert werden konnte, in Glycocollamid übergehen, veranlafste mich, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Zu dem Ende wurde vollkommen trockenes Glycocollpulver mit vollkommen absolutem, mit Ammoniakgas gesät-

) Diese Annalen CXLVIII, 177.

**) Diese Annalen CXLV, 214*.

tigtem Alkohol in starke Glasröhren eingeschmolzen und die so vorgerichteten Röhren erhitzt. Es wäre rationell gewesen, dabei die Temperatur nicht über den Zersetzungspunkt des Glycocolls zu steigern; indessen war durch einen Zufall die erste Röhre längere Zeit auf 180°, ja selbst auf 190° C. erhitzt worden. Bei analoger Behandlung der übrigen war aber die Temperatur zwischen 155 und 165° C. inne gehalten worden. Die Untersuchung des Inhalts dieser Röhren geschah in folgender Weise.

Der Röhreninhalt wurde filtrirt und das rückständige, zumeist aus unverändertem Glycocoll bestehende, fast weifse Pulver mit vollkommen absolutem Alkohol heifs ausgezogen. Das klare Filtrat blieb so lange unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen, bis alles freie Ammoniak verdunstet war, und wurde dann im Vacuum zur Trockne gebracht. Es blieb dabei in allen Fällen etwas einer festen, fast weifsen Substanz und an den Rändern der Schale eine kleine Menge einer gelben syrupartigen Flüssigkeit zurück. Dieser Rückstand reagirte, wie das Glycocollamid, stark alkalisch und löste sich, wie dieser Körper, sehr leicht in kaltem Wasser. Diese Lösung wurde mit absolutem Alkohol versetzt, dem etwas rauchende Salzsäure zugefügt war, und die von einem kleinen Quantum eines weifsen Pulvers abfiltrirte Flüssigkeit mit Platinchlorid und Aether vermischt. In den nicht zu stark erhitzten Proben entstand ein rein gelber pulveriger Niederschlag, der abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen, endlich durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin er sich leicht löslich erwies, leicht zu reinigen war.

Die bis 190° C. erhitzte Probe unterschied sich schon durch die dunklere Farbe der Alkohollösung. Der Platinniederschlag war in diesem Falle nicht pulverig, sondern extractartig und braunschwarz gefärbt. Bei nochmaliger Lösung des Niederschlags in Wasser und Fällung durch Al-

kohol und Aether bildete er sich von Neuem in derselben Gestalt, an den Wänden aber des Glases setzten sich nach und nach kleine, im reflectirten Licht schön cantharidengrün, im durchfallenden orangeroth erscheinende Krystalle ab, offenbar das schon früher *) bemerkte, aber noch nicht näher untersuchte Zersetzungsproduct des salzsauren Glycocollamidplatinchlorids, dessen Krystallgestalt es auch vollkommen besafs. Hieraus dürfte schon der Schlufs gezogen werden, dafs bei nicht zu hoher Temperatur unter denselben Umständen Glycocollamid entstehen möchte.

Bei Untersuchung des Platinsalzes, welches aus den nicht zu stark erhitzten Mischungen erhalten worden war, ergab sich in der That die Identität desselben mit dem salzsauren Glycocollamidplatinchlorid. Alle seine Eigenschaften stimmten mit denen überein, welche ich an dem entsprechenden, aus den Zersetzungsproducten des Monochloressigsäureäthers durch alkoholisches Ammoniak erhaltenen Platinsalz beobachtet habe. Eine Platin- und Wasserbestimmung liefern den Beweis, dafs sie auch in der Zusammensetzung davon nicht abweichen.

0,3407 Grm. verloren bei 105° C. 0,0208 Grm. an Gewicht und hinterliefsen geglüht 0,1118 Grm. Platin. Die Krystalle enthalten also 6,10 pC. Wasser und 32,81 pC. Platin. Die Rechnung verlangt 6,04 pC. Wasser und 33,10 pC. Platin.

Obwohl sich hieraus ergiebt, dafs durch Einwirkung von absolutem, mit Ammoniak gesättigtem Alkohol auf Glycocoll wirklich Glycocollamid entsteht, so findet doch stets nur die Umwandlung einer sehr kleinen Menge desselben statt. Indessen kann man die Ausbeute ohne Mehranwendung von Glycocoll wesentlich erhöhen, wenn man die Menge des Ammoniakalkohols vergröfsert. Allein um eine namhafte

) Diese Annalen CXLVIII, 199.

Ausbeute zu erhalten, müfste man eine aufserordentlich grofse Menge ammoniakalischen Alkohols anwenden. Mit Hülfe von etwa 150 Cubikcentimeter desselben erhielt ich nicht ganz 1 Grm. der Platinverbindung, worin noch nicht 0,165 Grm. der Basis enthalten sind.

Durch die vorstehenden Versuche ist eine zweite Bildungsweise des Oxäthylenharnstoffs, des Glycocollamids, nachgewiesen, welche, wie die erst publicirte, einer der Synthesen des Harnstoffs durchaus analog ist. Dieser entspricht vollständig die Entstehung des Harnstoffs aus dem Chlorkohlensäureäther, jener die aus dem carbaminsaurem Ammoniak. Sie liefern von Neuem einen Beleg für die Ansicht, das Glycocollamid sei der Oxäthylenharnstoff, d. h. Harnstoff, dessen Carbonyl durch Oxäthylen ersetzt ist.

Die genauere Betrachtung der Constitution und der Eigenschaften gerade dieses Körpers aber, so wie des Diglycolamidsäuredi- und des Triglycolamidsäuretriamids hat mich neuerdings genöthigt, meine bisherige Ansicht über die Constitution des Harnstoffs aufzugeben, und ihr eine andere zu substituiren.

Ueber die Constitution des Harnstoffs ist schon so viel gestritten, dafs es vielleicht überflüssig erscheint, diesen Gegenstand von Neuem aufzunehmen. Dafs ich es doch thue, mag mir verziehen werden, weil ich *) der erste gewesen bin, welcher denselben auf Grund einer ausführlichen Betrachtung seiner Verbindungen trotz seiner zwei Atome Stickstoff auf den einfachen Ammoniaktypus bezogen hat.

In dem citirten Aufsatz nahm ich an, der Harnstoff sei der typischen Formel $N\left\{\begin{matrix}CO\\NH^4\end{matrix}\right.$ gemäfs zusammengesetzt, zog jedoch nur der gröfseren Einfachheit willen diese Formel

) Zeitschr. f. d. gesammten Naturw. 1857, X, 1.

der anderen damals eben so möglichen $N\left\{\begin{matrix}N(CO, HH)\\H\\H\end{matrix}\right.$ vor.

Später habe ich *) und etwas nach mir auch Kolbe**) bestimmt erklärt, der Harnstoff sei das Amid der Carbaminsäure und letztere Formel drücke seine Constitution aus. Dieselbe Vorstellung war es, welche mich ***) ganz neuerdings veranlafst hat, die, wie ich jetzt glaube, irrthümliche Idee auszusprechen, die Harnstoffe enthielten ein Stickstoffatom in Form eines Ammoniums.

Der Zweck der folgenden Zeilen ist, die Gründe kurz zusammenzustellen, welche mich bestimmt haben, diese Ansicht aufzugeben und zu der zurückzukehren, wonach der Harnstoff nichts anderes ist, als das Amid der Kohlensäure, welches identisch ist mit dem Amid der Carbaminsäure.

Die Structurformel für das Carbamid ist klarerweise $\begin{matrix}NH^2\\CO\\NH^2\end{matrix}$. Die des Amids der Carbaminsäure kann entweder dieselbe sein, oder $\begin{matrix}NH^2\\NH^2\\CO\end{matrix}$. In diesem Falle ist das eine Atom Stickstoff mit drei, das andere mit fünf Affinitäten thätig angenommen. Die Bildung des Harnstoffs aus carbaminsaurem Ammoniak, welche von Basarow †) nachgewiesen worden ist, scheint für letztere Formel zu sprechen, weil man sich gewöhnt hat, die Constitution der Carbaminsäure durch die typische Formel $N(CO, H^2)\}O$, welche in eine Structurformel übersetzt zu $\begin{matrix}CO\\NH^2\\OH\end{matrix}$ wird, auszudrücken. Wird das carbamin-

) Diese Annalen CXL, 276.

**) Zeitschr. f. Chemie 1867, III, 50*.

***) Diese Annalen CXLVIII, 200*.

†) Zeitschr. f. Chemie 1868, IV, 204* [diese Annalen CXLVI, 142].

saure Ammoniak durch Hitze in Wasser und Harnstoff zerlegt, so mufs bei Annahme dieser letzteren Formel für die Carbaminsäure die Zersetzung nach folgender Structurformelgleichung verlaufen :

$$\begin{array}{ccccc} \text{CO} & & \text{H} & & \text{CO} \\ \text{NH}^2 & = & \text{O}, & & \text{NH}^2 \\ \text{O}\text{NH}^4 & & \text{H} & & \text{NH}^2 \\ \text{Carbamins. Ammon} & & \text{Wasser} & & \text{Harnstoff.} \end{array}$$

Gegen diese Structurformel des Harnstoffs sprechen aber alle Synthesen desselben, mit einziger Ausnahme derjenigen, bei welcher eine Umlagerung der Atome unbedingt angenommen werden mufs, welche also kein Licht auf die Structur des gebildeten Productes werfen kann, ich meine seine Entstehung aus dem cyansauren Ammoniak.

Die Ueberführung des Kohlenoxychlorids durch Ammoniak in Harnstoff ist sofort einleuchtend, wenn man die Structur des Harnstoffs durch die Formel $\begin{array}{c}\text{NH}^2\\ \text{CO}\\ \text{NH}^2\end{array}$ ausdrückt. Denn

$$\begin{array}{c}\text{Cl}\\ \text{CO}\\ \text{Cl}\end{array}, 4\,\text{NH}^3 = 2\begin{array}{c}\text{NH}^4\\ |\\ \text{Cl}\end{array}, \begin{array}{c}\text{NH}^2\\ \text{CO}\\ \text{NH}^2\end{array}.$$

Wäre der Harnstoff $\begin{array}{c}\text{CO}\\ \text{NH}^2\\ \text{NH}^2\end{array}$, so müfste nothwendig eine Umlagerung stattfinden. Es ist aber nicht einzusehen, weshalb sie vor sich gehen sollte, da der Stickstoff viel schwerer Verbindungen bildet, worin seine sämmtlichen fünf Affinitäten gesättigt sind, als worin er dreiwerthig auftritt.

Dasselbe gilt von seiner Bildung aus dem Chlorkohlensäureäther, dem Kohlensäureäther und den Urethanen.

Auch seine Entstehung aus Cyanamid, dessen Structurformel ist $\begin{array}{c}\text{CN}\\ \text{NH}^2\end{array}$, erklärt sich bei der Annahme, die des Harnstoffs sei $\begin{array}{c}\text{NH}^2\\ \text{CO}\\ \text{NH}^2\end{array}$ sehr einfach. Sie ist dann durchaus analog

den Umsetzungen, welche ziemlich allgemein die Cyanverbindungen durch Wasser erleiden.

Wenn man nun die Formel der Carbaminsäure $\overset{CO}{\underset{OH}{NH^2}}$, die im Grunde wenig wahrscheinlich ist, weil das Stickstoffatom darin mit seinen fünf Affinitätseinheiten thätig sein müfste, in $\overset{NH^2}{\underset{OH}{CO}}$ umwandelt, so ist die Bildung des Körpers $\overset{NH^2}{\underset{NH^2}{CO}}$ durch Erhitzen des carbaminsauren Ammoniaks leicht verständlich. Denn:

$$\begin{array}{ccccc} NH^2 & & NH^2 & & H \\ CO & = & CO & + & O \\ ONH^4 & & NH^2 & & H \end{array}$$

Dafs aber die Constitution der Carbaminsäure $\overset{NH^2}{\underset{OH}{CO}}$ und der Aminsäuren überhaupt $\overset{NH^2}{\underset{OH}{R''}}$ oder allgemein $\overset{(NH^2)^{n-s}}{\underset{(OH)^s}{R}}$ ist, dafür spricht der Umstand, dafs einatomige Säuren keine Aminsäuren bilden können. Der durch dieselbe dargestellten Constitution der Aminsäuren gemäfs können sie nur aus mehratomigen Säuren erzeugt werden. Anders verhält es sich, wenn in den Aminsäuren nicht das Säureradical, sondern der Stickstoff den Zusammenhalt derselben vermittelte. So gut Verbindungen von der Formel $\overset{R''}{\underset{OH}{NH^2}}$ existiren, müfsten sich auch Körper darstellen lassen, wie $\overset{RH}{\underset{OH}{NH^2}}$ oder $\overset{RR}{\underset{OH}{NH^2}}$. Dafs diefs nicht der Fall ist, spricht entschieden gegen letztere Ansicht.

In meinem ersten Aufsatz*) über die Constitution des Harnstoffs habe ich grofses Gewicht auf den Umstand gelegt,

) Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissensch. 1857, X, 1.

dafs dieser Körper eine einsäurige Basis ist, ungeachtet er zwei Atome Stickstoff enthält. Ich bin jetzt der Ueberzeugung, dafs dieser Umstand den Schlufs nicht erlaubt, dafs das eine Stickstoffatom im Harnstoff eine andere Stellung einnehmen, eine andere Bedeutung haben müsse, als das andere.

Diefs ergiebt sich besonders aus der Bildungsweise einer anderen, zwei Atome Stickstoff enthaltenden und doch nur einsäurigen Basis, des Glycocollamids. Wird Monochloressigsäureäther mit alkoholischem Ammoniak gemischt einige Zeit sich selbst überlassen, so entsteht Monochloracetamid. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang :

$$\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{OR}\end{matrix} + \mathrm{NH^3} = \begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{NH^2}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}$$

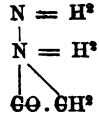
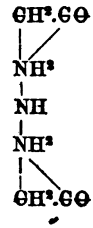
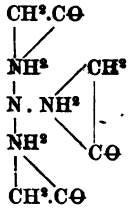
Wird Monochloracetamid mit alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt, so bilden sich die drei Amide der Aminsäuren. Folgende drei Structurformelgleichungen geben ein Bild von der Umsetzung :

$$\begin{matrix}\mathrm{NH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix} + 2\,\mathrm{NH^3} = \begin{matrix}\mathrm{NH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{NH^2}\end{matrix} + \begin{matrix}\mathrm{NH^4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}$$

$$2\begin{matrix}\mathrm{NH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix} + 3\,\mathrm{NH^3} = \begin{matrix}\mathrm{NH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{NH}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{NH^2}\end{matrix} + 2\begin{matrix}\mathrm{NH^4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}$$

$$3\begin{matrix}\mathrm{NH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix} + 4\,\mathrm{NH^3} = \begin{matrix}\mathrm{NH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{N.CH^2.CO.NH^2}\\ \mathrm{CH^2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{NH^2}\end{matrix} + 3\begin{matrix}\mathrm{NH^4}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}$$

Sollte festgehalten werden, dafs, wenn mehrere Atome Stickstoff enthaltende amidartige Körper einsäurig sind, diefs

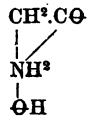
darauf beruhe, dafs nur eins derselben dreiwerthig, die übrigen fünfwerthig auftreten, dafs überhaupt die Säurigkeit eines Amids abhängig sei von der Anzahl der darin enthaltenen, nur mit drei Affinitäten thätigen Stickstoffatome, so müfste die Structurformel des Glycocollamids  , die des Diglycolamidsäurediamids  und die des Triglycolamidsäuretriamids  sein. Es müfste also bei der Bildung dieser Körper eine Umlagerung der Atome eintreten, die hier noch weniger wahrscheinlich ist, als bei der Bildung des Harnstoffs aus Kohlenoxychlorid, Kohlensäureäther und den Urethanen. Denn beim Harnstoff kann man nur diese seine Bildungsweise als positiv dafür sprechenden Grund anführen, dafs er das Diamid der Kohlensäure sei. Obige drei Körper zeugen nicht nur dadurch, sondern aufserdem durch ihre Zersetzungsweisen dafür, dafs sie als Amide der Amidsäuren des Oxäthylens anzusprechen sind. Während nämlich der Harnstoff durch Basen sofort in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, weil die Carbaminsäure, die zunächst entstehen sollte, durch die Basen unmittelbar weiter zersetzt wird, so geben die Amide der Glycolamidsäuren nur resp. die Hälfte, $^2/_3$, $^3/_4$ ihres Stickstoffs als Ammoniak aus. Es entstehen Glycocoll, Diglycolamidsäure und Triglycolamid-

säure. Sobald diefs eintritt, müfste, wenn die zuletzt angeführten Formeln die Structur derselben ausdrückten, von Neuem Umlagerung eintreten, d. h. das eintretende ΘH müfste eine andere Stelle einnehmen als NH^2, welches ausscheidet. Denn die Structurformeln der drei Glycolamidsäuren sind unzweifelhaft :

ΘH	ΘH	ΘH
CΘ	CΘ	CΘ
CH^2,	CH^2	CH^2
NH^2	NH,	N.CH^2.CΘ.ΘH
	CH^2	CH^2
	CΘ	CΘ
	ΘH	ΘH

Hieraus schon dürfte klar hervorgehen, dafs durch die Anzahl der in einer Stickstoffbase dreiwerthig auftretenden Stickstoffatome nicht bestimmt wird, wie vielsäurig die Basis ist, dafs diefs vielmehr von anderen Umständen abhängig sein mufs.

Dafür spricht ferner das Verhalten des Glycolamids und des Glycocolls zu Säuren. Letzteres tritt vollkommen wie eine, wenn auch nur schwache Basis auf; von ersterem haben Verbindungen mit Säuren nicht dargestellt werden können. Allerdings habe ich *) nachgewiesen, dafs es trockenes salzsaures Gas absorbirt, allein die entstandene Verbindung wird schon durch Wasser sofort zersetzt. Das Glycocoll müfste also den Stickstoff dreiwerthig, das Glycolamid fünfwerthig enthalten. Dann müfste die Structurformel



für letzteres sein . Bei seiner Bildung aus dem Glycolsäureäther müfste es eine durchgreifende Umlagerung der Atome erleiden, welche bei der Entstehung der Glycolsäure aus demselben einer Rückwandlung unterliegen müfste.

) Diese Annalen CXXIII, 315.

Viel einfacher ist es, die Structur des Glycocolls durch die Formel $\begin{matrix}NH^2\\CH^2\\CO\\OH\end{matrix}$, die des Glycolamids durch $\begin{matrix}OH\\CH^2\\CO\\NH^2\end{matrix}$ auszudrücken.

Diese beiden so ähnlichen Formeln, von denen die eine einem basischen, die andere einem nicht basischen Körper angehört, führen aber auf einfache Weise zu dem Grunde, worauf es beruht, dafs in einem Falle je ein Atom Stickstoff in einem Körper je eine Säurigkeit desselben bedingt, in einem anderen Falle nicht. Im Glycocoll ist NH^2 unmittelbar an CH^2 gebunden, es ist eine Basis; im Glycolamid dagegen ist es mit CO verbunden, es ist keine Basis.

Folgendes dürfte als ein allgemeiner Satz aufgestellt werden dürfen :

> *So viel Stickstoffatome in einem Körper vorkommen, deren drei Affinitätseinheiten durch Wasserstoff-, oder durch mit Wasserstoff verbundene Kohlenstoffatome gesättigt sind, so viel Molecule einbasischer Säuren kann derselbe binden. Derjenige Stickstoff dagegen, welcher unmittelbar mit CO verbunden ist, macht die Verbindung nicht nothwendig zu einer salzfähigen Basis.*

Ganz ähnlich also, wie die Anzahl Wasserstoffatome, welche durch je ein Sauerstoffatom an CO gebunden sind, die Basicität einer Säure bestimmt, ist die Säurigkeit einer Base von der Anzahl der Stickstoffatome abhängig, welche direct theils an Wasserstoff, theils an nicht mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoff gebunden sind.

Dieser Satz wird durch die Amide der Glycolamidsäuren bestätigt, welche 2, 3, 4 Atome Stickstoff enthalten und doch einsäurige Basen sind. Resp. 1, 2, 3 Atome Stickstoff in denselben sind in Form von NH^2 direct an CO gebunden; dieser Stickstoff erhöht daher die Säurigkeit nicht.

Der obige Satz darf aber nicht so gefafst werden, dafs diejenigen stickstoffhaltigen Körper, in denen NH^2 unmittelbar an $C\Theta$ gebunden ist, sich mit Säuren gar nicht verbinden könnten. Dafs diefs nicht so ist, beweist einmal das Benzamid, das sich mit Salzsäure verbinden läfst, welche Verbindung aber äufserst unbeständig ist, ferner das Acetamid, welches nach Strecker *) mit Salzsäure und Salpetersäure vereinigt werden kann. Aber auch die Verbindungen sind äufserst unbeständig.

Der Harnstoff verhält sich ganz ähnlich. Nur der Umstand, dafs die Verbindungen des Harnstoffs mit Salpetersäure und Oxalsäure sehr schwer löslich sind, ein Umstand, der ja oft der chemischen Verwandtschaft zu Hülfe kommt, macht dieselben relativ beständiger. Salzsäure dagegen bindet den Harnstoff nur im wasserfreien Zustande. Wasser zersetzt die entstandene Verbindung sofort. Die übrigen Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren, deren Existenz behauptet wird, sind entweder zweifelhaft oder ebenfalls sehr unbeständig.

Dafs die Harnstoffe, obgleich sie nach meiner Ansicht zwei ganz symmetrisch verbundene Stickstoffatome enthalten, doch in ihren Verbindungen einsäurig auftreten, scheint mir durch den Umstand erklärlich, dafs überhaupt die Neigung derselben, solche Verbindungen zu bilden, sehr schwach ist. Ist schon die Verbindung mit einem Molecul des Säurehydrats verhältnifsmäfsig leicht hinfällig, so kann die mit zweien sich überhaupt gar nicht bilden.

Die Carbaminsäure $\begin{matrix} NH^2 \\ C\Theta \\ \Theta H \end{matrix}$ ist mit Säuren nicht verbindbar. Das darin enthaltene Stickstoffatom, obgleich nur mit drei Affinitätseinheiten thätig, vermag nicht die Bindung weiterer

) Diese Annalen CIII, 321.

Atome zu vermitteln. Tritt aber an Stelle des Hydroxyls dieser Säure NH^2 ein, so ist die Verbindung keine Säure mehr, sie kann sich nun mit Säuren verbinden. Aber sobald diefs durch das erste Säuremolecul geschieht, entsteht auf der einen Seite des zweiwerthigen Säureradicals $C\Theta$ eine electronegativere Combination, welche die basischen Eigenschaften der Verbindung herabdrückt, so dafs dieselbe eben so wenig, wie die Carbaminsäure selbst, mit Säuren weiterhin Verbindungen eingehen kann.

Dafs wirklich die Combinationen, welche in eine Verbindung eintreten, auf den basischen oder sauren Character derselben einen Einflufs ausüben, je nachdem sie electropositiv oder electronegativ sind, bedürfte wohl kaum des Beweises.

Das Acetamid kann, wie erwähnt, mit einigen Säuren Verbindungen eingehen, das Diacetamid aber nicht. Tritt also an Stelle eines Atoms Wasserstoff des Ammoniaks die Combination $\frac{C\Theta}{CH^3}$ ein, so vermindert sich die basische Natur des Ammoniaks. Der Eintritt von noch einem $\frac{C\Theta}{CH^3}$ an Stelle eines zweiten Wasserstoffatoms reducirt die basischen Eigenschaften der Verbindung auf Null.

Gerade so ist es mit dem Harnstoff und Biuret. Jener Körper ist eine einsäurige schwache Basis. Wird ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch $\frac{C\Theta}{NH^2}$ ersetzt, so mindert sich die Fähigkeit des Ammoniaks, sich mit Säuren zu verbinden, ohne ganz zu verschwinden. Das Biuret, welches sich so zu dem Harnstoff verhält, wie das Diacetamid zum Acetamid, verbindet sich wie jenes nicht mehr mit Säuren.

Tritt in den Harnstoff die Combination $C\Theta$ noch einmal ein, so entsteht das Oxamid $\begin{matrix} NH^2 \\ C\Theta \\ C\Theta \\ NH^2 \end{matrix}$, welches mit Säuren sich

nicht mehr verbinden kann, weil es bei gleichbleibender NH^2-menge noch ein zweites Carbonyl enthält. Ist die sich einschiebende Combination CH^2, so entsteht Glycocollamid $\begin{matrix}NH^2\\CO\\CH^2\\NH^2\end{matrix}$, welches eine verhältnifsmäfsig starke Basis ist, wie es nach den aufgestellten Principien eine solche sein mufs.

Aehnlich verhalten sich auch die drei Glycolamidsäuren. Das Glycocoll liefert mit den meisten Säuren leicht Verbindungen, die Diglycolamidsäure verbindet sich auch noch mit einigen Säuren, die Triglycolamidsäure besitzt gar keine Verbindungsfähigkeit mit dieser Körperklasse mehr. Bekanntlich sind die Glycolamidsäuren zugleich Säuren und die sauren Eigenschaften derselben nehmen in der Richtung bedeutend zu, in der ihre Verbindungsfähigkeit mit Säuren sich mindert.

Wie aber in die Verbindung eintretende Säureradicale die basischen Eigenschaften der Körper vermindern, so mufs umgekehrt der Eintritt von NH^2 an Stelle electronegativerer Combinationen, also z. B. an Stelle von OH, die basische Beschaffenheit der Verbindung erhöhen. In der That ist die Triglycolamidsäure nicht mit Säuren verbindbar, das Triglycolamidsäuretriamid dagegen ist eine Basis. Aber die Säurigkeit derselben ist, wie es der oben aufgestellte Satz fordert, nicht abhängig von den 3 NH^2, welche, an Stelle von 3 OH in die Triglycolamidsäure eintretend, die Verbindung erst zu einer Basis machen. Sie ist eine nur einsäurige Basis, weil nur ein Atom Stickstoff von den vier vorhandenen unmittelbar mit nicht mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen combinirt ist. Ferner ist ganz folgerichtig das Diglycolamidsäurediamid eine stärkere Basis als die Diglycolamidsäure, das Glycocollamid eine stärkere als das Glycocoll und trotz ihrer mehreren Atome Stickstoff nur einsäurig.

Ganz ebenso verhält sich der Harnstoff zu der Carbaminsäure. Durch Austausch des Hydroxyls in letzterer nicht basischen Substanz durch Amid entsteht ein basischer Körper, aber eine nur einsäurige und eine nur schwache Basis, etwa wie das Acetamid, weil keines der beiden Stickstoffatome an ein nicht mit Sauerstoff verbundenes Kohlenstoffatom gebunden ist. Der Harnstoff ist aber doch immerhin eine etwas stärkere Basis als das Acetamid, das sich von ihm nur dadurch unterscheidet, dafs es an Stelle des einen NH^2 das Radical CH^3 enthält. Die Combination NH^2 ist eben etwas electropositiver als die Combination CH^3.

Vorstehende Betrachtungen begründen die Ansicht vollkommen, dafs der Harnstoff das wahre Carbamid und identisch ist mit dem Amid der Carbaminsäure.

Halle, den 18. December 1868.

Ueber Butyrosalicylwasserstoff und Buttersäure-Cumarsäure;

von *W. H. Perkin* *).

In einer früheren Mittheilung wurde gezeigt, dafs bei der Bildung von Cumarin mittelst Essigsäure-Anhydrid und Natriumsalicylwasserstoff das erste Product der Einwirkung Acetosalicylwasserstoff ist, und dafs dieser Körper nachher durch die Abscheidung von 1 Mol. Wasser zu Cumarin umgewandelt wird. Da ich Homologe des Cumarins durch Anwendung anderer Anhydride an der Stelle des Essigsäure-

*) Journal of the Chemical Society, VI, 472.

**) Diese Annalen CXLVIII, 203.

Anhydrids erhalten hatte, erschien es wünschenswerth, die Veränderungen zu verfolgen, welche bei der Bildung eines dieser neuen Producte statthaben, und zugleich, die Beziehungen desselben zu dem gewöhnlichen Cumarin durch die Hervorbringung einer neuen Cumarsäure noch weiter festzustellen. Ich habe deshalb die Veränderungen untersucht, welche bei der Bildung des Buttersäure-Cumarins und der ihm entsprechenden Säure statt haben.

Butyrosalicylwasserstoff. — Eine Lösung von Buttersäure-Anhydrid in wasserfreiem Aether wird mit Natriumsalicylwasserstoff (von beiden Körpern werden äquivalente Mengen angewendet) 2 bis 3 Tage lang in Berührung gelassen. Die ätherische Lösung wird dann von dem entstandenen buttersauren Natrium abfiltrirt und mit einer kleinen Menge einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt. Sie wird dann über wasserfreiem kohlensaurem Natrium entwässert und destillirt. Nachdem der Aether übergegangen ist, steigt die Temperatur allmälig, aber kein recht constanter Siedepunkt ist zu beobachten; das Hauptproduct geht indessen bei etwa 260 bis 270° C. über und wird für sich aufgesammelt. Die Analysen desselben ergaben Zahlen, welche zu der Formel $C_{11}H_{12}O_3 = HC_7H_4(C_4H_7O)O_2$ stimmen:

	berechnet		gefunden		
C_{11}	132	68,75	68,50	68,46	68,38
H_{12}	12	6,25	6,32	6,19	6,16
O_3	48	25,00	—	—	—
	192	100,00.			

Das Product repräsentirt also Salicylwasserstoff, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Butyryl ersetzt ist, und seine Bildung ist der des Acetosalicylwasserstoffs analog:

$$\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO,H\\C_6H_4\\Na\end{matrix}\right\}O\end{matrix} + \begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\Big\}O = \left(\begin{matrix}CO,H\\C_6H_4\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}Na\\C_4H_7O\end{matrix}\Big\}O.$$

Natriumsalicyl-wasserstoff — Buttersäure-Anhydrid — Butyrosalicyl-wasserstoff — Butters. Natrium.

Der Butyrosalicylwasserstoff ist ein, bei etwa 260 bis 270° C. siedendes Oel. Er hat einen schwachen Geruch nach Buttersäure, welcher mit dem nach Salicylwasserstoff gemischt ist. Er ist nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Aether.

Bei der Behandlung mit zweifach-schwefligsaurem Alkali scheint er sich zu Buttersäure und Salicylwasserstoff zu zersetzen, welcher letztere sich mit dem zweifach-schwefligsauren Salze vereinigt.

Durch eine starke Lösung von Kaliumhydrat wird er sofort zersetzt, unter Bildung einer festen Masse von Kaliumsalicylwasserstoff und buttersaurem Kali; diese Zersetzung findet unter beträchtlicher Temperaturerhöhung statt.

Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Butyrosalicylwasserstoff. — Ein Gemische von Butyrosalicylwasserstoff und Essigsäure-Anhydrid färbt sich schwach braun, wenn sie in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 140 bis 150° C. erhitzt wird. Läfst man nach dem Oeffnen der Röhre das Product 1 bis 2 Tage lang mit Wasser in Berührung, so scheiden sich Krystalle ab; diese ergaben, zwischen Fliefspapier gepreſst und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, eine der Formel $C_{13}H_{14}O_6$ entsprechende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{13}	156	58,64	58,92
H_{14}	14	5,26	5,60
O_6	96	36,10	—
	266	100,00.	

Diese Formel ist die der Verbindung von Acetosalicylwasserstoff mit Essigsäure-Anhydrid. Die Identität des jetzt erhaltenen Productes mit dieser Verbindung wurde durch eine Bestimmung des Schmelzpunktes bestätigt. Bei der Bildung dieses Productes wurde das Radical Butyryl durch

Acetyl ersetzt, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung eines gemischten Anhydrids:

$$\left(\begin{matrix}CO,H\\C_6H_4\\Bu\end{matrix}\right\}O\right) + 2\,\left.\begin{matrix}Ac\\Ac\end{matrix}\right\}O = \left(\begin{matrix}CO,H\\C_6H_4\\Ac\end{matrix}\right\}O,\ \left.\begin{matrix}Ac\\Ac\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Ac\\Bu\end{matrix}\right\}O.$$

Butyrosalicyl-wasserstoff — Essigsäure-Anhydrid — Verb. v. Acetosalicyl-wasserst. u. Essigsäure-Anhydrid — Essig-Butters.-Anhydrid.

Bildung von Buttersäure-Cumarin aus Butyrosalicylwasserstoff. — Der Butyrosalicylwasserstoff scheint bei der Destillation für sich allein kein Cumarin zu liefern, aber wenn er mit einem Gemische von Buttersäure-Anhydrid und buttersaurem Natrium während kurzer Zeit gekocht, durch Waschen mit Wasser von salzigen Beimengungen befreit und dann der Destillation unterworfen wird, so erstarrt das letzte Drittel des Destillates bei dem Erkalten. Wird das feste Product durch Pressen zwischen Fliefspapier von öliger Substanz befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt, so giebt es reines Buttersäure-Cumarin, welches den richtigen Schmelzpunkt und den characteristischen Geruch besitzt.

Die Bildung dieses Körpers ist also der des gewöhnlichen Cumarins vollkommen analog.

Buttersäure-Cumarsäure. — Buttersäure-Cumarin löst sich in siedendem wässerigem Kaliumhydrat. Bei dem Eindampfen dieser Lösung bildet sich eine ölige Schichte, und läfst man die Flüssigkeit dann erkalten, so bildet diese ölige Verbindung eine harte, fest zusammenhängende Masse, von welcher die alkalische Lösung leicht abgegossen werden kann. Dieses Product scheint eine Verbindung zu sein von 1 Mol. Cumarin mit 1 Mol. Kaliumhydrat, und ist also isomer mit dem Kaliumsalz einer Buttersäure-Cumarsäure. Bei dem Erhitzen dieses Körpers in einer Schale schmilzt er und kocht er dann auf; er wird dann taigiger und schaumiger, und bald zertheilt er sich in weiche Massen.

Dieses geschmolzene Product ist vollkommen löslich in Wasser, und auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung wird es zu einer rein weifsen Masse kleiner Krystalle. Um etwa vorhandenes noch unverändertes Buttersäure-Cumarin von diesem Producte abzuscheiden, wurde letzteres in einer kleinen Menge Ammoniakflüssigkeit gelöst, mit Säure gefällt, gut ausgewaschen und getrocknet. So behandelt enthält es noch eine kleine Menge Buttersäure-Cumarin. Diese wird leicht durch Digeriren mit Chloroform entfernt, in welchem der neue Körper sehr schwer löslich ist. Letzterer wird dann noch durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Bei 100° getrocknet ergab er Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{12}O_3$ entsprechen :

	gefunden		gefunden
C_{11}	132	68,75	68,30
H_{12}	12	6,25	6,46
O_3	48	25,00	—
	192	100,00.	

Dieses Product ist offenbar Buttersäure-Cumarsäure, das dritte Glied der Reihe.

$C_9H_8O_3$ gewöhnliche Cumarsäure.

$C_{10}H_{10}O_3$ Propionsäure-Cumarsäure (noch unbekannt).

$C_{11}H_{12}O_3$ Buttersäure-Cumarsäure.

Es ist auch isomer mit Butyrosalicylwasserstoff.

Die *Buttersäure-Cumarsäure* krystallisirt in glänzenden flachen Prismen. Sie schmilzt bei ungefähr 174° C., wird aber bei dieser Temperatur etwas zersetzt. Sie ist äufserst löslich in Alkohol und in Aether, aber schwerlöslich in Wasser und in Chloroform. Sie färbt nicht die Lösungen von Eisenoxydsalzen. Sie hat nur den Character einer schwachen Säure, aber sie zersetzt doch eine siedende Lösung von kohlensaurem Natrium unter Aufbrausen. Wie die gewöhnliche Cumarsäure bildet auch sie nur solche Salze, in welchen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt ist.

Natriumsalz. — Es wird dargestellt durch Kochen eines Ueberschusses der Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium; nachdem die Lösung einen Tag lang gestanden hat, wird sie filtrirt und eingedampft. Es ist ein krystallinisches und sehr leicht lösliches Salz.

Silbersalz. — Eine Lösung des Natriumsalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen blafsgelben Niederschlag; dieser verändert sich indessen plötzlich und wird fast weifs und krystallinisch. Er ist etwas löslich in Wasser und auch in der Lösung des Natriumsalzes. Behufs der Analyse mufs man ihn sehr sorgfältig trocknen, denn er ist geneigt, sich bei 100° zu schwärzen, während eine niedrigere Temperatur für ein vollständiges Trocknen nicht ausreichend zu sein scheint. Er ergab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $C_{11}H_{11}AgO_3$ stimmen:

	berechnet		gefunden	
C_{11}	132	44,14	43,85	
H_{11}	11	3,68	3,89	
Ag	108	36,12	36,43	35,87
O_3	48	16,06	—	
	299	100,00.		

Ammoniumsalz. — Buttersäure-Cumarinsäure löst sich leicht in wässerigem Ammoniak, aber die resultirende Lösung zersetzt sich beim Eindampfen und als Rückstand bleibt nur die Säure.

Nach diesen Resultaten kann, wie ich glaube, darüber kein Zweifel bleiben, dafs die neuen Cumarine wahre Homologe des natürlich vorkommenden Cumarins sind.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers;

von *Adolf Lieben.*

Zweite Abhandlung.

Aethylirter Aethylalkohol.

(Der kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien in der Sitzung vom 24. Juli 1868 angezeigt.)

In der ersten Abhandlung*), die einer eingehenden Untersuchung des Bichloräthers, als dem Ausgangspunkt meiner Arbeit, gewidmet ist, habe ich dargethan, dafs dem *Bichloräther* die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt und dafs eine wahre Synthese nur dann zu erreichen ist, wenn die an die Stelle von Chlor eingeführten kohlenstoffhaltigen Atomgruppen durch ihren Kohlenstoff mit dem Kohlenstoff des Bichloräthermoleculs in Verbindung treten **). Unter den zahlreichen dort beschriebenen Derivaten des Bichloräthers müssen daher die durch Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl erhaltenen Verbindungen als wahre Synthesen angesehen werden. Ich habe dieselben; und zwar zunächst den Aethylchloräther, zur Darstellung höherer Alkohole benutzt und nach mancherlei Versuchen die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure als geeignetstes Mittel für diesen Zweck in Anwendung gebracht.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther.

Man konnte voraussehen, dafs es leicht gelingen würde, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (wie auch von Phosphortribromür u. s. w.) die beiden im Aethylchloräther

*) Diese Annalen CXLVI, 180.

**) Daselbst CXLVI, 209.

$C_2H_3.Cl.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\}O$ mittelst Sauerstoff vereinigten Atomketten, wovon die eine aus 4 C, die andere aus 2 C besteht, von einander zu trennen und somit den Zweck zu erreichen, von den Aethyl- zu den Butylverbindungen zu gelangen. Eine Schwierigkeit nur bot die Gegenwart des Chlors in der zu erhaltenden Butylverbindung, und ich versuchte daher dasselbe wo möglich durch Wasserstoff zu ersetzen.

Ich glaubte Anfangs diesen Zweck am Besten dadurch zu erreichen, dafs ich zugleich mit wässeriger Jodwasserstoffsäure Jodkalium auf Aethylchloräther einwirken liefs. Ich setzte voraus, dafs das Chlor an das Kalium treten und durch Jod ersetzt werden, dafs ferner die Jodverbindung im statu nascendi in Berührung mit Jodwasserstoff ihr Jod gegen Wasserstoff austauschen würde. Die folgenden Gleichungen drücken die Reaction aus, wie ich sie erwartete:

$$C_2H_3.Cl.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\}O + KJ = C_2H_3.J.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\}O + KCl.$$

$$C_2H_3.J.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\}O + HJ = C_2H_3.H.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\}O + J_2.$$

$$C_2H_4.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\}O + 2\,HJ = C_2H_4.C_2H_5.J + C_2H_5J + H_2O.$$

Der Versuch zeigte, dafs allerdings Jodbutyl *), Jodäthyl und freies Jod durch die Reaction erhalten wurden, dafs sich aber kein Chlorkalium bildete, sondern das angewandte Jodkalium völlig unverändert blieb. Wiederholung des Versuchs ohne Zusatz von Jodkalium lieferte genau dieselben Resultate, und ich überzeugte mich, dafs das Chlor zum gröfsten Theile in der Form von Chlorwasserstoffsäure aus-

*) Ich bediene mich hier und im Folgenden der Ausdrücke Jodbutyl, Butylacetat, Butylalkohol u. s. w. statt der schleppenderen Bezeichnungen äthylirtes Jodäthyl, äthylirtes Aethylacetat u. s. w. nur um Verbindungen der Atomgruppe C_4H_9 im Allgemeinen zu bezeichnen. Die Constitution der hier beschriebenen Butylverbindungen wird am Schlusse der Abhandlung beleuchtet.

tritt. Man sieht hieraus, dafs Chlorwasserstoffsäure wenigstens bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure nicht auf Jodkalium einwirkt.

Nachdem auf diese Weise nachgewiesen war, dafs das Jodkalium an der Reaction nicht Theil nimmt, suchte ich zu ermitteln, bei welcher Concentration und welchem Verhältnifs von Jodwasserstoffsäure die Reaction am Besten von statten geht. Ich wendete zuerst Jodwasserstoffsäure sp. G. 1,7 an und liefs sie in zugeschmolzenen Röhren bei 140° auf Aethylchloräther einwirken. Eine sorgfältige Untersuchung der Producte zeigte mir, dafs bei Anwendung von circa $7\frac{1}{2}$ Th. Jodwasserstoffsäure auf 1 Th. Aethylchloräther zwar eine ziemlich vollständige Zersetzung letzteren Körpers zu erreichen ist, dafs aber die Ausbeute an Jodbutyl nur eine geringe ist. Man erhält statt dessen allerlei Nebenproducte, von denen später die Rede sein wird. Weitere Versuche zeigten, dafs man um so günstigere Resultate erzielt und die Bildung von Nebenproducten um so mehr (wenn auch nie ganz) ausschliefst, je mehr und je concentrirtere Jodwasserstoffsäure man anwendet. 8 Th. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure von 2 spec. Gew. geben bei der Einwirkung auf 1 Th. Aethylchloräther eine befriedigende Ausbeute. Man kann auch in der Weise verfahren, dafs man gasförmigen Jodwasserstoff in auf 0° abgekühlten Aethylchloräther einleitet, der ihn reichlich aufnimmt und durch eine beginnende Reaction sich schwarz färbt. Man setzt dann noch so viel rauchende Jodwasserstoffsäure zu, als für obiges Verhältnifs erforderlich ist, und schliefst das Gemenge in Röhren ein. Die Röhren können zu $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ von Flüssigkeit erfüllt sein, denn in der Reaction entwickelt sich keine Spur von Gas. Man erhitzt sie durch 24 bis 30 Stunden bei 140°. Sie werden dann geöffnet, die schwarze undurchsichtige Flüssigkeit, die sie enthalten, herausgegossen und destillirt. Zuerst geht

eine schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit über, die durch zugleich übergehendes freies Jod dunkel gefärbt erscheint; dann folgt ein wässeriges Destillat, das hauptsächlich Jodwasserstoff und freies Jod in Lösung hält. Wenn auf den schwarzen Destillationsrückstand Wasser aufgegossen und wieder destillirt wird, so geht diesmal nur mehr verdünnte Jodwasserstoffsäure über, während zugleich freies Jod reichlich sublimirt.

Es hinterbleibt schliefslich eine kleine Menge eines schwarzen, festen, ganz wie Jod aussehenden Rückstandes, dem man das freie Jod, das noch darin enthalten ist, durch Behandlung mit Kali entziehen kann. Wenn man ihn dann mit siedendem Wasser so lange auszieht, als noch etwas gelöst wird, so bleibt ein *schwarzer kohlenartiger Körper* zurück, der in Säuren wie in Alkalien unlöslich ist. Durch sehr lange fortgesetzte Behandlung mit Aether oder Aetheralkohol kann man ihn theilweise in Lösung bringen. Der unlösliche Rückstand besteht aus *Kohle*, die jedoch hartnäckig noch etwas von der durch Aether ausziehbaren Substanz zurückhält. Die ätherische Lösung enthält etwas freies Jod und hinterläfst beim Abdampfen eine schwarze weiche jodähnlich aussehende und Jod enthaltende Masse, ohne Spur von Krystallisation, deren Studium keine Aussicht auf Erfolg bot.

Es ist bemerkenswerth, dafs die Menge dieses kohlenartigen unerquicklichen Nebenproducts bei meinen ersten Versuchen, zu denen ich Jodwasserstoffsäure sp. G. 1,7 benutzt hatte, relativ bedeutend gröfser war als bei den späteren Versuchen, wo ich kalt gesättigte Jodwasserstoffsäure und in gröfserem Verhältnifs zur Anwendung brachte. Ich habe übrigens das Auftreten desselben kohlenartigen Products, das nach Obigem als ein Gemenge von Kohle mit einer unkrystallisirbaren und nicht flüchtigen losen Jodverbindung zu

betrachten ist, auch bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure sp. G. 1,7 auf Biäthoxyläther*) und auf Biäthyläther beobachtet. Berthelot hat offenbar dieselbe oder eine ganz ähnliche kohlenartige Substanz bei seinen Untersuchungen über Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Benzin**) u. s. w. erhalten. Er giebt an, ihr Auftreten häufig gelegentlich der Einwirkung ungenügender Mengen von Jodwasserstoffsäure beobachtet zu haben.

Nachdem so die Natur des Rückstands, der bei der Destillation des Röhreninhalts erhalten wurde und der in jeder Hinsicht nur ein Nebenproduct darstellt, aufgeklärt ist, wenden wir uns zur Untersuchung des *Destillats*. Ich habe schon erwähnt, dafs dasselbe aus einem *schweren Oel*, das bei der Destillation zuerst übergeht und das als Hauptproduct der Reaction zu betrachten ist, und aus einem *wässerigen Theile* besteht, in dem natürlich die ganze Menge Jodwasserstoffsäure, die nicht in der Reaction verbraucht wurde, enthalten ist. Wenn man bei der Destillation fractionirt, so kann man nachweisen, dafs die erste wässerige Fraction, die gleich nach dem schweren Oel und theilweise zugleich mit demselben destillirt, neben Jodwasserstoff und freiem Jod reichlich *Chlorwasserstoffsäure* enthält. Der gröfste Theil des im Aethylchloräther enthaltenen Chlors wird hier als Chlorwasserstoff wiedergefunden; ein Theil desselben, der um so kleiner ist, je mehr und je concentrirtere Jodwasserstoffsäure man für die Reaction verwendet hat, findet sich, wie ich später zeigen werde, in dem schweren Oel in der Form von äthylirtem Chloräthyl, dessen Bildung nie ganz zu vermeiden ist.

---

*) Diese Annalen CXLVI, 208.

**) Bulletin de la soc. chim. 1868, IX, 23.

Dieselbe Chlorwasserstoff enthaltende erste Fraction des wässerigen Destillats zeichnet sich aufserdem durch einen eigenthümlichen reizenden Geruch aus. Wenn man sie durch Kali sättigt, erfolgt Abscheidung eines citrongelben krystallinischen Niederschlags, der an sämmtlichen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit in Alkohol und Aether, Eigenschaft mit Wasserdampf zu destilliren, Geruch, Geschmack, endlich Krystallform unter dem Mikroscop) als Jodoform erkannt wurde. Da das Jodoform in Jodwasserstoffsäure wie in Wasser unlöslich ist, so kann es nicht ursprünglich in der Flüssigkeit enthalten gewesen, sondern mufs erst durch Zusatz von Kali entstanden sein. Bei früheren Versuchen, in denen ich nach dem Erhitzen des Aethylchloräthers mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren direct den Röhreninhalt mit Kali neutralisirte, hatte ich stets schon bei der Destillation das Auftreten von Jodoform beobachtet, das mit den Wasserdämpfen überging. Eben so hatte ich Jodoform bei der Behandlung des Biäthoxyläthers und des Biäthyläthers mit Jodwasserstoffsäure gelegentlich der Destillation des mit Kali gesättigten Rohproducts beobachtet. In allen diesen Reactionen war offenbar das Jodoform nicht durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, sondern erst durch Neutralisation mit Kali bei Gegenwart von freiem Jod entstanden. Dafs dieser Schlufs richtig ist, wird durch folgende Thatsache aufser Zweifel gestellt. Wenn man die erste wässerige Fraction, die durch Destillation der nach beendeter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther in den Röhren enthaltenen Flüssigkeit erhalten wird, ehe man sie mit Kali neutralisirt, mit Wasser verdünnt, durch Schütteln mit Quecksilber von freiem Jod befreit und dann erst mit Kali behandelt, so bildet sich keine Spur von Jodoform. Es mufs also nebst Jodwasserstoff, freiem Jod und Chlorwasserstoff in der wässerigen Flüssigkeit eine Substanz enthalten

sein, die durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Kali in Jodoform verwandelt wird. Bekanntlich giebt es viele Substanzen, die unter solchen Umständen Jodoform liefern, besonders gehören die Alkohole hierher. Dafs Alkohole und zwar einerseits Aethylalkohol, andererseits äthylirter Aethylalkohol in der Reaction der Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther entstehen können, ist leicht einzusehen. Ich konnte daher erwarten sie hier anzutreffen. Zur Abscheidung der Jodoform liefernden Substanz wurde folgender Weg eingeschlagen.

Die erste Fraction des wässerigen Destillats wurde etwas verdünnt, durch Schütteln mit Quecksilber von Jod befreit, mit kohlensaurem Kali neutralisirt und der Destillation unterworfen. Die erste Fraction des nun übergehenden Destillats bestand bei einigen Versuchen (nämlich in denen, wo Jodwasserstoffsäure sp. G. 1,7 zur Reaction angewendet worden war) aus zwei Schichten; die untere war Wasser, die obere eine wasserhelle Flüssigkeit, die nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar ist und deren Volum auf Kosten der unteren zunahm, als etwas kohlensaures Kali eingetragen wurde. Wenn (nämlich im Falle, wo bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure angewandt worden war) die erste Destillatsfraction homogen war und auch auf Zusatz von kohlensaurem Kali nichts abschied, so wurde sie neuerdings destillirt und die dabei erhaltene erste Fraction mit kohlensaurem Kali versetzt. Wenn auch da noch keine Abscheidung erfolgte, so wurde dieselbe Operation wiederholt, und zwar so oft als nöthig war, um endlich aus dem flüchtigsten Theile etwas von jener wasserhellen Flüssigkeit zu gewinnen, die leichter als Wasser und mit Lösung von kohlensaurem Kali nicht mischbar ist. Nur war die Menge dieses Products im Allgemeinen gering und um so geringer, je mehr und je concentrirtere Jodwasserstoffsäure man zur Reaction verwendet

hatte. Auch kann man es nicht vollständig ausscheiden; die wässerigen Destillate, die mit kohlensaurem Kali nichts mehr abschieden, besafsen immer noch einen eigenthümlichen, einigermafsen an Holzgeist erinnernden Geruch und zeigten mit Jod und Kali noch die Jodoformreaction. Ich überzeugte mich bei dieser Gelegenheit, dafs die Bildung von Jodoform durch Zusatz von Jod und Kali eine sehr empfindliche Reaction für Alkohol abgiebt, so dafs man Spuren davon in Wasser entdecken kann. Leider wird die Brauchbarkeit dieser Reaction durch den Umstand beschränkt, dafs viele andere Substanzen aufser Alkohol sie gleichfalls zeigen*).

Die auf die beschriebene Weise aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Substanz wurde zur Trocknung mit geschmolzenem kohlensaurem Kali versetzt und dann über wasserfreiem Baryt destillirt. Sie ging von 68° bis gegen 100° über und war also offenbar ein Gemenge von mindestens zwei Substanzen. Es ist unnöthig, die einzelnen Versuche mitzutheilen, die ich zum Behufe der Trennung anstellte, da sie lediglich der geringen Menge Substanz wegen, an der sie angestellt werden mufsten, zu keinem bestimmten Resultate führten. Durch fractionirte Destillation war die Trennung nicht zu erreichen. Die Analyse der einzelnen Destillatsfractionen gab fast identisch dieselben Resultate für alle, nämlich circa 61,5 pC. Kohlenstoff und 11,5 pC. Wasserstoff. Die Analysen haben jedoch schon deshalb wenig Bedeutung, weil ich der vollkommenen Trockenheit des Pro-

*) Wenn in einzelnen Fällen, wo man sich dieser Reaction zum Aufsuchen von Spuren von Alkohol in Wasser bedient, die Menge des Jodoformniederschlags sehr gering ist, so erlangt man am Sichersten die Ueberzeugung, dafs der Niederschlag wirklich Jodoform ist, indem man ihn, nachdem man ihn hat absetzen lassen, unter das Mikroscop bringt und aus einem Tropfen Alkohol krystallisiren läfst. Die hexagonalen Plättchen oder Sternchen des Jodoforms sind leicht zu erkennen.

ducts nicht sicher bin, und weil ich etwas Jod in sämmtlichen Fractionen fand. Das Jod ist hier als Jodür enthalten, welches die sonst nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Substanz verunreinigt und ihren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu niedrig finden läfst. Es stammt offenbar aus dem schweren Oel, von dem durch Vermittelung der eben hier untersuchten alkoholartigen Substanz etwas gelöst wird und in den wässerigen Theil übergeht. Bei der Destillation dieses wässerigen Theils, Abscheidung mit kohlensaurem Kali u. s. w. begleitet das Jodür natürlich stets die alkoholartige Substanz.

Ich konnte nachweisen, dafs die untersuchte Flüssigkeit einen Körper enthält, der mit Chlorcalcium eine krystallinische, durch Wasser zersetzbare Verbindung liefert, ferner einen anderen, der beim Erwärmen Silberoxyd reducirt und mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung eingeht. Ich glaube daraus, sowie aus der beiläufig gefundenen Zusammensetzung, dem Verhalten zu Wasser, mit dem es nicht in allen Verhältnissen mischbar ist, u. s. w. mit Wahrscheinlichkeit schliefsen zu dürfen, dafs die aus dem wässerigen Destillat gewonnene Substanz, welche die Eigenschaft hat mit Jod und Kali Jodoform abzuscheiden, ein Gemenge von Butylalkohol und entsprechendem Aldehyd oder Keton ist, vielleicht auch Aethylalkohol enthält. Dafs ein Aldehyd oder Keton C_4H_8O neben den Alkoholen durch Einwirkung einer ungenügenden Menge Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther entstehen könne, zeigen die folgenden Gleichungen :

$$C_2H_3.Cl.\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HJ = C_2H_3.Cl.\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_5J$$

$$C_2H_3.Cl.\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O - HCl = C_2H_3.C_2H_5.O = C_4H_8O.$$

Wie schon erwähnt, ist übrigens die Menge dieses aus dem ursprünglichen wässerigen Destillate abscheidbaren Ne-

benproducts stets nur gering und besonders dann gering, wenn gesättigte Jodwasserstoffsäure in hinreichender Menge zur Reaction mit Aethylchloräther verwendet worden ist.

Das Hauptproduct der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther ist das *schwere Oel*, das bei der Destillation des Rohproducts zuerst übergeht. Man wascht dasselbe zuerst durch Schütteln mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, dann mit Wasser, dann mit alkalischem Wasser, um es vollständig von Jod zu befreien, dann wieder mit Wasser und trocknet es endlich über Chlorcalcium. Das Waschen mit Jodwasserstoffsäure und mit Wasser hat den Zweck, die alkoholartige Substanz, die in dem wässerigen Destillat enthalten ist und von der etwas auch in dem schweren Oel gelöst sein kann, zu beseitigen. Dafs diese Operation nicht unnöthig ist, überzeugt man sich leicht, indem man etwas Jod und Kali der zum Waschen verwendeten Jodwasserstoffsäure zusetzt; man erhält einen Niederschlag von Jodoform.

Die Menge des schweren Oels, die man aus einer gegebenen Quantität Aethylchloräther erhält, hängt wesentlich von der Concentration und der Menge der zur Reaction verwendeten Jodwasserstoffsäure ab. Bei der Einwirkung von $7^1/_2$ Th. Säure sp. G. 1,7 auf 1 Th. Aethylchloräther erhielt ich $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Th. schweres Oel. Bei der Einwirkung von 8 Th. Säure sp. G. 2 auf 1 Theil Aethylchloräther erhielt ich nahezu 2 Th. schweres Oel. Dieser Unterschied in der Ausbeute ist um so wichtiger, als er sich nicht gleichmäfsig zwischen die im schweren Oel enthaltenen Substanzen vertheilt, sondern sich nur auf die wichtigste Substanz, die man eben darstellen will, nämlich auf das Jodbutyl bezieht. Man erhält im zweiten Falle beiläufig um so viel Jodbutyl mehr, als man mehr schweres Oel im Vergleich zum ersten Falle erhalten hat.

Indem man das gewaschene und getrocknete schwere Oel einer Reihe von successiven fractionirten Destillationen unterwirft, kann man es mit grofser Schärfe in zwei Producte spalten. Das eine wird zwischen 65 und 78° aufgefangen, und zwar destillirt am Meisten zwischen 70 und 73°; es besitzt alle äufserlichen Eigenschaften von Jodäthyl, doch zeigte eine genauere Untersuchung, die später mitgetheilt wird, dafs diefs Product zwar zum gröfsten Theile aus *Jodäthyl* besteht, doch aber noch eine andere Substanz von nahezu gleichem Siedepunkt beigemengt enthält. Das zweite Product destillirt bei 114 bis 122° und besteht aus *Jodbutyl*. Alle Fractionen, die Anfangs zwischen 80 und 114° übergehen, werden durch fortgesetzte fractionirte Destillation in die beiden genannten Producte gespalten. Substanzen, die über 122° sieden, sind nur in sehr geringer Menge in dem schweren Oel enthalten.

Das durch fractionirte Destillation möglichst gereinigte *Jodbutyl* stellt eine dem Jodäthyl ähnliche Flüssigkeit dar, die sich durch Lichteinwirkung sehr rasch röthet. Der Siedepunkt wurde bei 119 bis 120° (bei auf 0° red. Bar. 758,3^{mm}) gefunden. Für das spec. Gewicht des Jodbutyls stets bezogen auf Wasser von 0° und auf den luftleeren Raum reducirt erhielt ich die folgenden Werthe:

Temperatur	0°	10°	20°	30°
Spec. Gewicht	1,6263	1,6111	1,5952	1,5787.

Die Zusammensetzung des Jodbutyls C_4H_9J ergiebt sich aus folgenden Analysen:

I. 0,5785 Grm. Jodür gaben 0,5462 Kohlensäure (Wasserbestimmung verloren).

II. 0,5086 Grm. Jodür einer anderen Bereitung gaben 0,4872 Kohlensäure und 0,2291 Wasser.

0,6568 Grm., in einer kurzen Verbrennungsröhre mit schwarzem Flufs (statt Kalk) geglüht, lieferten 0,7677 Jodsilber und 0,0312 Silber.

III. 0,6212 Grm. Jodür einer dritten Bereitung gaben 0,599 Kohlensäure und 0,2783 Wasser.

100 Theile enthalten demnach :

	Gefunden			
	I.	II.	III.	Berechnet
Kohlenstoff	25,75	26,12	26,29	26,09
Wasserstoff	—	5,00	4,97	4,89
Jod	—	68,75	—	69,02.

Wurtz giebt den Siedepunkt des aus Gährungsbutylalkohol dargestellten Jodbutyls bei 121°, das spec. Gewicht bei 19° zu 1,604 an. De Luynes fand den Siedepunkt des aus Erythrit mittelst Jodwasserstoffsäure dargestellten Jodbutyls oder Butylenjodhydrats bei 118°, das spec. Gewicht bei 0° zu 1,632, bei 20° zu 1,600, bei 30° zu 1,584. Darauf hin könnte man das hier beschriebene Jodbutyl ungefähr eben so gut mit dem von Wurtz als mit dem von de Luynes für identisch halten. Das Studium der chemischen Eigenschaften zeigt aber mit Bestimmtheit, wie sich aus der später folgenden Beschreibung der Umwandlung des aus Aethylchloräther dargestellten Jodbutyls in Butylalkohol ergeben wird, dafs dasselbe mit dem von Wurtz nur isomer und hingegen mit dem von de Luynes identisch ist. Ehe ich jedoch die hierauf bezüglichen Versuche mittheile, will ich noch die Resultate darlegen, die ich durch Untersuchung der flüchtigeren Fraction des schweren Oels, die nämlich unter 78° übergeht, erhielt.

Ich habe schon erwähnt, dafs dieselbe alle äufserlichen Eigenschaften von Jodäthyl besitzt, doch fängt sie schon bei einer etwas niedrigeren Temperatur zu sieden an. Auch gaben die Analysen, denen die beim Siedepunkt des Jodäthyls destillirenden Fractionen verschiedener Bereitungen unterworfen wurden, stets einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, während die Untersuchung des bei der Jodbestimmung erhaltenen Silberniederschlags zugleich zeigte, dafs derselbe neben viel Jod kleine Mengen Chlor enthielt. Zur Bestätigung des Gesagten führe ich einige Analysen an :

I. 0,6305 Grm. Substanz lieferten 0,4658 Kohlensäure und 0,2382 Wasser.

II. 0,5913 Grm. einer anderen Bereitung lieferten 0,4315 Kohlensäure und 0,218 Wasser.

0,6542 Grm., mit schwarzem Flufs geglüht, lieferten 0,9397 Silberniederschlag und 0,025 Silber. Von dem erhaltenen Silberniederschlag wurden 0,7728 Grm. in einer Kugelröhre mit Chlorgas behandelt und lieferten 0,5084 Chlorsilber. Daraus berechnet man, dafs die zur Analyse verwendeten 0,6542 Grm. Substanz 0,47035 Jod und 0,02965 Chlor enthalten.

Demnach enthalten 100 Th. Substanz :

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C_2H_5J
Kohlenstoff	20,14	19,90	15,38
Wasserstoff	4,19	4,09	3,20
Jod	—	71,90	81,42
Chlor	—	4,53	0,00
		100,42	100,00.

Daraus folgt, dafs die analysirte Substanz kein reines Jodäthyl ist, sondern eine kohlenstoffreichere chlorhaltige Substanz beigemengt enthält. Die Uebereinstimmung, welche die mit Substanzen zweier verschiedener Bereitungen ausgeführten, sub I und II mitgetheilten Analysen zeigen, ist, eben weil sie sich auf ein Gemenge beziehen, keine nothwendige, sondern kommt nur von gleicher Ausführung des Versuchs her. In beiden Fällen war Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 und zwar im Verhältnisse von $7^1/_2$ Th. zu 1 Th. Aethylchloräther angewendet worden. Bei Anwendung von kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure erhält man weniger von der chlorhaltigen Substanz im Verhältnifs zum Jodäthyl.

Was nun die Natur dieser Chlorverbindung betrifft, so schien es mir die wahrscheinlichste Voraussetzung, sie für *äthylirtes Chloräthyl* zu halten. Wurtz giebt den Siedepunkt seines Chlorbutyls bei 70° an. Mag auch das hier erhaltene Chlorbutyl nur isomer damit und der Siedepunkt um einige

Grade verschieden sein, so begreift man doch leicht, dafs ein Körper von ungefähr 70° Siedepunkt sich durch fractionirte Destillation nicht von Jodäthyl trennen läfst. Dafs aber äthylirtes Chloräthyl durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther entstehen kann, ja dafs seine Bildung von vornherein wahrscheinlich ist, sieht man aus folgenden Gleichungen:

$$C_2H_3.Cl.\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2HJ = C_2H_3.Cl.C_2H_5.J + C_2H_5J + H_2O$$

$$C_2H_3.Cl.C_2H_5.J + HJ = \underset{(C_4H_9Cl)}{C_2H_3.Cl.C_2H_5.H} + J_2$$

Wenn man in dieser Voraussetzung die procentische Zusammensetzung eines Gemenges von 7 Th. Jodäthyl mit 1 Th. Chlorbutyl berechnet, so kommt man zu Zahlen, welche, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, mit den durch die Analyse II gefundenen übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet für 1 Th. Chlorbutyl + 7 Th. Jodäthyl
Kohlenstoff	19,90	19,94
Wasserstoff	4,09	4,02
Jod	71,90	71,24
Chlor	4,53	4,80
	100,42	100,00.

Da an eine Trennung des voraussetzlichen Chlorbutyls vom überschüssigen Jodäthyl durch fractionirte Destillation nicht zu denken war, so schien es mir am Zweckmäfsigsten, die energische Verwandtschaft des Jods zum Quecksilber zu benutzen, um durch Einwirkung von Chlorquecksilber das Jodäthyl in Chloräthyl zu verwandeln, wobei das Chlorbutyl natürlich unverändert bleiben mufste. Seitdem ich meine ersten Versuche derart mit gutem Erfolge ausgeführt hatte, hat inzwischen Oppenheim *), ohne von meinen Versuchen

*) Compt. rend. LXII, 1085.

Kenntnifs zu haben, gezeigt, dafs die Behandlung mit Chlorquecksilber eine allgemein anwendbare Methode zur Umwandlung organischer Jodverbindungen in Chlorüre abgiebt. Diese Methode gehört daher Oppenheim an.

Ich brachte die ganze unter 80° destillirende Fraction des schweren Oels, mit etwas weniger als dem gleichen Gewicht gepulverten Sublimats und mit dem $1^1/_2$- bis 2fachen Volum verdünnten Weingeists in einen Kolben und verband diesen mit einem aufsteigenden Liebig'schen Kühler, in dessen obere Oeffnung mittelst eines Korkes eine Röhre eingepafst war, die in einen durch Kältemischung gekühlten Recipienten tauchte. Die Reaction vollzieht sich bei gelindem Erwärmen im Wasserbade. Nachdem sie ganz beendet schien, wurde das im gekühlten Recipienten aufgefangene Destillat wieder in den Kolben, der nun statt des Chlorquecksilbers einen prachtvollen krystallinischen rothen Niederschlag von Jodquecksilber enthielt, zurückgegossen und neuerdings durch einige Stunden erhitzt. Ich wollte dadurch namentlich dem eventuellen Uebelstand begegnen, dafs vielleicht bei der Entwickelung des Chloräthyls etwas Jodäthyl unverändert mit übergerissen worden und der Umwandlung in Chloräthyl entgangen sein konnte. Schliefslich wurde dem Inhalt des Kolbens Wasser zugesetzt und destillirt. Aus der ersten Fraction des Destillats konnte durch Zusatz von Chlorcalciumlösung eine wasserhelle leichtere Schicht ausgeschieden werden. Nachdem diese Substanz durch wiederholte Destillation der ersten Fractionen und Zusatz von Chlorcalciumlösung zum flüchtigsten Theil möglichst vollständig gewonnen worden war, wurde sie mit Chlorcalciumlösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Auch das mittelst der Kältemischung im Recipienten condensirte Destillat, das natürlich zum gröfsten Theile aus Chloräthyl bestand, wurde

getrocknet und fractionirt destillirt, wobei die höher siedenden Fractionen mit der auf die beschriebene Weise aus dem Kolbeninhalt gewonnenen Substanz vereinigt wurden. Es zeigte sich nun, dafs das der fractionirten Destillation unterworfene flüssige Product im Wesentlichen aus drei Substanzen bestand, nämlich aus Chloräthyl, Aether (dessen Auftreten wohl durch Einwirkung des nascirenden Chloräthyls auf Alkohol zu erklären ist) und einer bei circa 66° siedenden wasserhellen Flüssigkeit, die eben die gesuchte, in der flüchtigeren Partie des schweren Oels neben einem grofsen Ueberschufs von Jodäthyl enthaltene Chlorverbindung darstellt. Die Analyse dieser bei circa 66° siedenden Substanz gab Zahlen, die mit denen des *Chlorbutyls* C_4H_9Cl annähernd übereinstimmen.

0,3116 Grm. lieferten 0,5943 Kohlensäure und 0,2786 Wasser.

0,3251 Grm. lieferten bei der Chlorbestimmung nach Carius 0,4691 Chlorsilber und 0,0028 Silber.

	Gefunden	Berechnet für C_4H_9Cl
Kohlenstoff	52,01	51,89
Wasserstoff	9,93	9,73
Chlor	35,98	38,38.

Der zu niedrig gefundene Chlorgehalt zeigt, dafs die Substanz nicht rein ist. In der That konnte ich in dem bei der Chlorbestimmung erhaltenen Silberniederschlag Spuren von Jod nachweisen, die offenbar von etwas der Reaction mit Chlorquecksilber entgangenem Jodäthyl herrühren. Aufserdem ist das analysirte Chlorbutyl vielleicht mit Spuren von Butyläthyläther verunreinigt.

Obwohl nun diese Substanz nur ein Nebenproduct darstellt, dessen Menge namentlich bei Anwendung höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht sehr bedeutend ist, so ist sie doch für das Verständnifs der Reaction, die zwischen Aethylchloräther und Jodwasserstoff statt hat, sehr wichtig.

Es war mir daher sehr darum zu thun, die Natur der untersuchten Substanz als Chlorbutyl mit voller Sicherheit festzustellen, und aufserdem zu ermitteln, ob dieses Chlorbutyl dem als Hauptproduct erhaltenen Jodbutyl entspricht, und ob es identisch denselben Butylalkohol liefert wie dieses, oder etwa einen damit isomeren.

Die Beobachtung, dafs das Chlorbutyl zwar jedesmal bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther erhalten wird, dafs man aber um so weniger davon gewinnt, je vollständiger die Reaction erfolgt ist, d. h. je concentrirtere Jodwasserstoffsäure man angewandt hat, brachte mich auf den Gedanken, dafs das Chlorbutyl vielleicht ein nothwendiges Zwischenproduct der Reaction sei, das seinerseits durch Jodwasserstoff eine weitere Umwandlung (in Jodbutyl) erleidet. Der Versuch hat diese Vermuthung vollständig bestätigt. Das nicht ganz reine Chlorbutyl, dessen Gewinnung oben beschrieben ist, wurde mit der sechsfachen Menge gesättigter Jodwasserstoffsäure in Glasröhren eingeschmolzen und durch 33 Stunden auf 130° erhitzt. Die Reaction ist eine sehr glatte, es bildet sich kein Gas, und nachdem man das Product, welches nun eine schwere Flüssigkeit darstellt, von der Säure geschieden, gewaschen, getrocknet, endlich durch fractionirte Destillation von etwas Jodäthyl getrennt hat, so überzeugt man sich, dafs man reines *Jodbutyl* erhalten hat *). In der Jodwasserstoffsäure, die zur Reaction gedient hat, kann man nun die Gegenwart von Chlorwasserstoff nachweisen. Das erhaltene Jodbutyl ist in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen, als Hauptproduct erhaltenen Jodbutyl identisch,

*) Ich habe seitdem gezeigt, dafs die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf organische Chlorverbindungen im Allgemeinen dahin geht, sie in die entsprechenden Jodüre zu verwandeln; siehe Sitzungsber. d. kaiserl. Acad. d. Wiss. zu Wien, LVIII.

auch liefert es identisch denselben Butylalkohol, wie ich durch besondere Versuche festgestellt habe.

Die vorstehend mitgetheilten, rücksichtlich der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther erhaltenen Resultate lassen sich übersichtlich in folgender Weise zusammenstellen. Hauptproducte der Reaction, deren Menge in dem Mafse gröfser ist (diefs gilt besonders vom Jodbutyl), als die Reaction vollständiger erfolgt ist, d. h. je mehr und je concentrirtere Jodwasserstoffsäure man angewandt hat, sind *Jodbutyl*, *Jodäthyl*, *Chlorwasserstoff* und *freies Jod*. Nebenproducte, deren Menge mit Anwendung concentrirterer Säure abnimmt, sind eine kohlenartige Substanz, dann ein in der wässerigen Lösung enthaltener Körper, der mit Jod und Kali Jodoform liefert und der höchst wahrscheinlich aus einem Gemenge von Butylalkohol mit Butylaldehyd, vielleicht auch mit etwas Aethylalkohol besteht, — endlich Chlorbutyl. Das bedeutendste und interessanteste unter diesen Nebenproducten ist das *Chlorbutyl;* sein Auftreten liefert uns den Schlüssel zum Verständnisse der Reaction. Da nämlich nachgewiesen ist, dafs sich stets Chlorbutyl bildet, dafs dasselbe durch Jodwasserstoffsäure in Jodbutyl verwandelt wird, und dafs dieses Jodbutyl mit dem als Hauptproduct erhaltenen identisch ist, so ist es offenbar, dafs entweder alles Jodbutyl oder wenigstens ein Theil davon auf diesem Wege entstehen mufs. Die folgenden Gleichungen drücken mit Rücksicht auf die Hauptproducte den Hergang bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther aus :

$$\underset{\text{Aethylchloräther}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl.Ae\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O} + 2\,HJ = C_2H_3.Cl.Ae.J + \underset{\text{Jodäthyl}}{C_2H_5J} + H_2O$$

$$C_2H_3.Cl.Ae.J + HJ = C_2H_3.Cl.Ae.H + \underset{\text{Jod}}{J_2}$$

$$C_2H_4.Cl.Ae + HJ = \underset{\text{Jodbutyl}}{C_2H_4.J.Ae} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

Dafs, namentlich bei ungenügender Einwirkung, auch Chlorbutyl sich unter den schliefslich erhaltenen Producten finden kann, ist klar, und eben so ist die Bildung kleiner Mengen von Butylaldehyd, Butylalkohol und Aethylalkohol auf die schon früher angedeutete Weise unschwer zu verstehen. Die kohlenartige Substanz mag wohl von einer theilweisen Zerstörung des in den obigen Gleichungen erscheinenden Zwischenproducts $C_2H_3.Ae.Cl.J$ stammen, eines Körpers, der, wenn er überhaupt existirt, gewifs wenig stabil ist. Auch sieht man sogleich, dafs alle Nebenproducte sich ausschliefslich auf Kosten der Elemente des Jodbutyls bilden.

Die etwas complicirte Reaction der Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther ist sonach in befriedigender Weise aufgeklärt. Ich will noch ausdrücklich hervorheben, dafs für einen Theil des Jodbutyls man wohl annehmen darf, dafs es auf die durch die obigen Gleichungen ausgedrückte Weise aus Chlorbutyl sich bildet, so zwar, dafs das *J* sich an der Stelle befindet, die im Molecul des Aethylchloräthers von *Cl* eingenommen wurde. Es steht nichts im Wege anzunehmen, dafs alles Jodbutyl auf diese und ausschliefslich auf diese Weise (aus Chlorbutyl) entsteht; es ist aber auch möglich, dafs ein Theil des Jodbutyls sich, wie die folgenden Gleichungen zeigen, in der Weise aus Aethylchloräther bildet, dafs das *J* an die Stelle von *O* tritt, während *Cl* im Verlaufe der Reaction zunächst durch *J* und dann durch *H* ersetzt wird:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl.Ae\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2HJ = C_2H_3.Cl.Ae.J + C_2H_5J + H_2O$$

$$C_2H_3.Cl.Ae.J + HJ = C_2H_3.J.Ae.J + HCl$$

$$C_2H_3.J.Ae.J + HJ = C_2H_3.H.Ae.J + J_2.$$

Je nach der Constitution, die man dem Aethylchloräther beilegt, können die beiden Jodbutyle, deren man sich eines

aus Aethylchloräther durch Eintreten von *J* an die Stelle von *Cl*, das andere durch Eintreten von *J* an die Stelle von *O* hervorgegangen denkt, entweder isomer oder identisch sein. Im vorliegenden Falle müfsten sie identisch sein, vorausgesetzt, dafs überhaupt die im zweiten Schema angedeutete Reaction neben der des ersten Schema's Platz greift. Ich komme am Schlusse der Abhandlung auf die Schlüsse zurück, die man aus diesen Betrachtungen auf die Constitution des Aethylchloräthers ziehen kann.

Darstellung des Butylalkohols aus dem Jodür.

Zur Darstellung des entsprechenden Alkohols aus Jodbutyl brachte ich zweierlei Methoden in Anwendung, nämlich einerseits die Behandlung mit feuchtem Silberoxyd, und andererseits die Umwandlung des Jodürs in Acetat durch essigsaures Silber und Verseifung des Butylacetats. Sowohl bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd als bei der von essigsaurem Silber bildet sich Butylen in reichlicher Menge, und erleidet man daher einen beträchtlichen unvermeidlichen Verlust an zu gewinnendem Alkohol. Im ersten Falle aber, da eine innige Berührung und Mischung des Jodbutyls mit dem feuchten Silberoxyd nicht möglich ist, ist es schwieriger, eine vollständige doppelte Zersetzung zu erlangen, als im zweiten. Aufserdem erhält man bei Anwendung der Silberoxydmethode den Butylalkohol mit etwas höher (bis gegen 115°) siedenden kohlenstoffreicheren Körpern verunreinigt. Ich habe aus diesen Gründen der zweiten Methode den Vorzug gegeben und werde hier nur diese näher beschreiben, indem ich jedoch bemerke, dafs auch die erste Methode zum Ziele führt.

Zur Bereitung des essigsauren Butyls bringt man Jodbutyl mit seinem gleichen Gewicht trockenen essigsauren Silbers und circa seinem gleichen Volum krystallisirbarer

Essigsäure zusammen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet sogleich eine Einwirkung unter Wärmeentwickelung statt, es bildet sich gelbes Jodsilber und man bemerkt einen eigenthümlichen Geruch, der von der Entwickelung eines Gases (Butylen) herrührt. Um das letztere nicht zu verlieren verfuhr ich in folgender Weise.

Die erforderliche Menge essigsauren Silbers wird in einer Reibschale mit Eisessig zusammengerieben und die scheinbar fast trockene Masse in einen Kolben übertragen, der durch einen Kork mit doppelter Bohrung verschlossen wird. In die eine Bohrung ist eine mit Glashahn und Glaskugel versehene Röhre, in die andere das untere ausgezogene Ende eines Liebig'schen Kühlers eingepafst, in dessen obere Oeffnung mittelst eines Korkes eine Röhre eingesetzt ist, die tief in ein durch Kältemischung gekühltes Rohr hinabtaucht. Der Kolben selbst wird dann mit Kältemischung umgeben und nun allmälig mit Hülfe der Kugelröhre das Jodbutyl, das selbst vorher auf 0° abgekühlt worden ist, eintropfen lassen. Unter diesen Umständen findet keine merkliche Einwirkung statt. Nachdem die ganze Menge Jodbutyl eingetragen ist, entfernt man die Kältemischung von dem Kolben und erwärmt letzteren gelinde im Wasserbade. Die Reaction beginnt sogleich und es condensirt sich eine wasserhelle, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch in dem durch Kältemischung gekühlten Rohre. In dem Mafse, als die Entwickelung des condensirbaren Gases nachläfst, läfst man die Temperatur des Wasserbads, zuletzt bis zum vollen Sieden steigen. Man vertauscht endlich das Wasserbad gegen ein Oelbad und erhitzt durch noch eine Stunde auf 115 bis 125°, wobei der Kolbeninhalt siedet und die verdichteten Dämpfe aus dem Kühler in den Kolben zurückfliefsen. Die Entwickelung des durch die Kältemischung condensirbaren Gases kann dann als beendet angesehen und

die gekühlte Röhre, in der man es aufgefangen hat, entfernt werden. Ich habe in meinen Versuchen, um der vollständigen Zersetzung des Jodürs sicher zu sein, meist das Erhitzen im Oelbade noch durch einige Stunden fortgesetzt, indem ich die am Ende des Apparats angebrachte Röhre unter Quecksilber tauchen liefs und den Kolben zeitweise tüchtig umschüttelte. Man destillirt endlich aus dem Oelbade ab, so lange noch etwas übergeht, und neutralisirt das wasserhelle Destillat, das einen sauren und zugleich ätherartigen Geruch besitzt, mit Kalilauge und zuletzt mit etwas kohlensaurem Kali. Es scheidet sich eine obere Schicht von rohem Butylacetat ab, die sich durch sehr angenehmen fruchtartigen Geruch auszeichnet und die man von der wässerigen Lösung von essigsaurem Kali trennt. Aus letzterer Lösung kann man durch Destillation und Zusatz von kohlensaurem Kali zur ersten Fraction noch etwas Product gewinnen, da das Butylacetat in Wasser nicht vollkommen unlöslich ist und seine Löslichkeit durch kohlensaures Kali verringert wird.

Die Zersetzung des Jodbutyls unter den angegebenen Umständen ist eine vollständige. Ich habe mich überzeugt, dafs im Rückstande die theoretisch berechnete Menge Jodsilber enthalten ist, während die Producte der Reaction vollkommen jodfrei sind. Diese Producte sind Butylen und Butylacetat. Sie treten in ungefähr äquivalenten Mengen auf, wie wenn die Hälfte des angewandten Jodbutyls ausschliefslich Butylen, die andere Hälfte Butylacetat geliefert hätte.

Butylen. — Folgende Versuche zeigen, dafs das durch Kältemischung verflüssigte Gas Butylen C_4H_8 ist. In eine kleine Partie davon wurde, während sie durch Kältemischung gekühlt wurde; tropfenweise Brom eingetragen, bis Färbung eintrat. Die Reaction war eine sehr heftige. Das bräunliche Product wurde mit verdünntem Kali entfärbt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es stellte eine

schwere Flüssigkeit dar, die fast constant bei 159° siedete und die Zusammensetzung des Butylenbromürs $C_4H_8Br_2$ besafs.

0,6517 Grm. Bromür lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,539 Kohlensäure und 0,2212 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	22,55	22,22
Wasserstoff	3,77	3,70
Brom	—	74,08.

Eine andere Partie des Butylens wurde mit kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure zusammengebracht und in einem verschlossenen Gefäfse bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen lassen. Die obere Schicht wurde dann getrennt, mit alkalischem, dann gewöhnlichem Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Sie zeigte den Siedepunkt und alle äufserlichen Eigenschaften von Jodbutyl C_4H_9J, und zwar desselben Jodbutyls, aus dem das Butylen entstanden ist; auch wirkt es so wie dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur auf essigsaures Silber ein.

Die Siedepunktsbestimmung so äufserst flüchtiger Flüssigkeiten wie das Butylen bietet einige Schwierigkeiten. Wenn man wie gewöhnlich verfährt, so dafs das Thermometer in die aus der siedenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe taucht, so ist die überhitzende Wirkung der Umgebung durch nichts ausgeschlossen und es ist daher wahrscheinlich, dafs man den Siedepunkt zu hoch findet. Anderseits sind bekanntlich die Siedepunktsbestimmungen, bei denen das Thermometer in die Flüssigkeit taucht, wenig zuverlässig. In der That fand ich, dafs bei langsamem Sieden die Flüssigkeit sich auf eine bedeutend höhere Temperatur als ihren Siedepunkt erwärmen kann. In einem derartigen Versuch, bei welchem das Thermometer in die Flüssigkeit tauchte und dieselbe ohne künstliche Wärmezufuhr blofs durch die Temperatur der Zimmerluft in's Sieden gebracht wurde, konnte ich die Temperatur beim Beginn

des Siedens nicht mit Sicherheit erkennen, denn das Thermometer stieg rasch auf + 5°,3, blieb jedoch auch da nicht stationär, sondern erhob sich langsam bis über 10°. Als ich nun das Destillirgefäfs in warmes Wasser tauchte, trat rasches Sieden ein, und das Thermometer, das eben noch über 10° gezeigt hatte, fiel auf + 1°,6 und blieb nun so lange stationär, bis das Quecksilberreservoir nicht mehr von der Flüssigkeit benetzt wurde. Jedenfalls ist 1°,6 für den Siedepunkt richtiger als die zuerst beobachteten höheren Temperaturen.

Um die Siedepunktsbestimmung mit dem Thermometer im Dampf ausführen zu können, brachte ich das flüssige Butylen in ein weites unten geschlossenes Glasrohr und umgab dessen oberen Theil, von dem Flüssigkeitsspiegel angefangen, mit einem concentrischen Glascylinder, dessen untere verengte Mündung mittelst eines Korks um die Destillationsröhre befestigt wurde. Der zwischen beiden Glaswänden befindliche Raum wurde mit gehacktem Eis angefüllt, um so die überhitzende Wirkung der umgebenden Zimmerluft auf den aus der siedenden Flüssigkeit aufsteigenden Butylendampf auszuschliefsen. Ich fand auf diese Weise mit dem Thermometer im Dampf den *Siedepunkt des Butylens* bei + 1° unter dem auf 0° red. Druck von 741,4^{mm}.

Faraday*) giebt für das aus Leuchtgas durch Druck verdichtete Butylen nur an, dafs es unter 0° siede. Der Siedepunkt des aus Gährungsbutylalkohol durch Einwirkung von Chlorzink entstehenden Butylens ist nicht bekannt, eben so wenig wie der des Butylens, das durch Electrolyse von valeriansaurem Kali erhalten wird. De Luynes**) giebt den Siedepunkt des Butylens, das er durch Einwirkung von essigsaurem Silber auf das aus Erythrit dargestellte Butylen-

*) Ann. chim. phys. [2] XXX, 278.

**) Ann. chim. phys. [4] II, 418.

jodhydrat erhielt, bei + 3° an. Wurtz *) fand den Siedepunkt eines von ihm durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Jodmethyl und Jodallyl dargestellten Butylens bei — 4° bis + 8°, in einem anderen Versuch bei — 6° bis + 6° (Thermometer in der Flüssigkeit). Chapman **) stellte einen Körper von der Zusammensetzung des Butylens durch Einwirkung von Zinkäthyl auf gebromtes Aethylen dar und giebt den Siedepunkt bei + 12° bis 14° an. Endlich hat Butlerow ***) aus Trimethylcarbinjodür ein Butylen erhalten, das bei — 7° bis — 8° siedet.

Unter allen angeführten Butylenen verschiedenen Ursprungs kann man heute mit Sicherheit das von de Luynes und das von mir dargestellte Butylen als identisch †) und anderseits als verschieden von dem Butylen Butlerow's ††) betrachten. Von den anderen angeführten Butylenen halte ich es mit Rücksicht auf die Schwierigkeit einer genauen Siedepunktsbestimmung für nicht ganz unmöglich, dafs sie trotz der bedeutenden Differenzen in den Angaben über Siedepunkte, wenigstens theilweise, unter einander und mit dem hier beschriebenen Butylen identisch seien. Natürlich können nur weitere Versuche darüber sicheren Aufschlufs geben. Die Structurformel des beschriebenen Butylens läfst sich zur Zeit nicht mit Sicherheit feststellen. Denn wenn auch die Constitution des Jodbutyls, aus welchem es entsteht, sich unzweideutig aus dem Folgenden ergiebt, so lassen sich durch

*) Compt. rend. LXIV, 1090.

**) Zeitschr. für Chemie 1867, S. 127.

***) Diese Annalen CXLIV, 20.

†) Ich halte sie für identisch, weil es mir unzweifelhaft scheint, dafs de Luynes' Butylenjodhydrat mit dem hier beschriebenen Jodbutyl identisch ist.

††) Butlerow's Butylen liefert nämlich mit Jodwasserstoffsäure Trimethylcarbinjodür.

diese Betrachung doch nur vier von den acht theoretisch möglichen Butylenformeln ausschliefsen und es bleibt noch die Wahl zwischen vieren übrig.

Butylacetat. — Das Butylacetat, dessen Abscheidung oben angegeben worden ist, kann ohne weitere Reinigung sogleich zur Bereitung des Butylalkohols, durch Verseifung mit Kali, verwendet werden. Will man reines Butylacetat darstellen, so trocknet man es zunächst mit geschmolzenem kohlensaurem Kali oder Chlorcalcium und unterwirft es der fractionirten Destillation, die rasch zum Ziele führt, da das Product fast rein ist. Das Butylacetat $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von sehr angenehmem fruchtartigem Geruch dar, die bei 111°, unter dem auf 0° red. Druck von 743,2^{mm} siedet und deren spec. Gewicht = 0,892 bei 0° gefunden wurde. Ihre Zusammensetzung erhellt aus beistehender Analyse.

0,4695 Grm. lieferten 1,0623 Kohlensäure und 0,4464 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61,71	62,07
Wasserstoff	10,56	10,34
Sauerstoff	—	27,59
		100,00.

De Luynes fand für sein vom Erythrit stammendes essigsaures Butyl den Siedepunkt bei 111 bis 113°. Wurtz giebt den Siedepunkt des aus Gährungsbutylalkohol bereiteten Acetats bei 114° an.

Butylalkohol. — Die Bereitung des Butylalkohols aus dem Acetat gelingt leicht und ohne Verlust, indem man letzteres mit sehr concentrirter Kalilauge verseift. Ich habe diese Operation entweder in zugeschmolzenen Glasröhren, die durch 30 Stunden auf 110° erhitzt wurden, oder in einer Silberflasche vorgenommen, die mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verbunden war. Das obere Ende

des Kühlers war durch einen Kork, der eine tief unter Quecksilber tauchende Röhre enthielt, abgeschlossen. Die Silberflasche wurde über 30 Stunden im Oelbade bei circa 115° erhitzt, wobei regelmäfsiges Sieden und Rücktropfen der verdichteten Dämpfe aus dem Kühler statt fand. Die Reaction verläuft sehr glatt; es entwickelt sich keine Spur von Gas und die Flüssigkeiten bleiben farblos oder nehmen höchstens einen Stich in's Gelbliche an. Nach beendeter Operation findet man das Volum der unteren alkalischen Schicht auf Kosten der oberen etwas vergröfsert. Man trennt die beiden Schichten, die übrigens wechselseits nicht ganz unlöslich in einander sind. Der Alkohol der oberen Schicht enthält etwas Wasser und Kali, die alkalische Schicht etwas Alkohol in Lösung. Durch Destillation der wässerigen Schicht und Zusatz von kohlensaurem Kali zu den ersten Fractionen des Destillats kann man noch etwas Alkohol daraus gewinnen.

Der rohe Butylalkohol wird zunächst mittelst geschmolzenen kohlensauren Kali's annähernd getrocknet und dann destillirt. Es ist ziemlich schwierig, ihn vollkommen von Wasser zu befreien, so dafs ich bei meinen ersten Analysen stets um circa 1 pC. Kohlenstoff zu wenig fand. Ich kam zum Ziele, indem ich den Alkohol in einem Apparat, der das Rückfliefsen der Dämpfe gestattete, einige Zeit mit Natrium kochte, wobei sich letzteres unter Wasserstoffentwickelung in eine weifse krystallinische Verbindung verwandelte, die in überschüssigem Alkohol nicht sehr löslich ist. Bei der fractionirten Destillation überzeugte ich mich ferner, dafs aufser Butylalkohol noch ein kohlenstoffärmerer etwas flüchtigerer Körper, höchst wahrscheinlich Aethylalkohol zugegen war. Er mag wohl von Spuren von Jodäthyl stammen, die als Verunreinigung in dem angewandten Jodbutyl enthalten waren. Da es sich in meinen Versuchen nur um sehr geringe Mengen dieses

verunreinigenden Körpers handelte, so war seine Beseitigung durch fractionirte Destillation nicht schwer.

Der durch fractionirte Destillation von Spuren von Aethylalkohol und mittelst Natrium von Wasser befreite reine *Butylalkohol* ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem geistigem Geruch, der von dem des Butylacetats und der Aetherarten überhaupt wesentlich verschieden ist. Er ist in Wasser nicht ganz unlöslich und kann durch Zusatz von kohlensaurem Kali aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden werden. Er siedet bei 99° unter dem auf 0° red. Druck von 738,8^{mm}. Sein spec. Gewicht wurde bei 0° zu 0,827, bei 22° zu 0,81 gefunden. Seine Analyse gab Zahlen, die mit der Formel $C_4H_{10}O$ übereinstimmen.

0,3301 Grm. lieferten 0,7828 Kohlensäure und 0,3975 Wasser.

Demnach enthalten 100 Theile :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	64,67	64,86
Wasserstoff	13,38	13,51
Sauerstoff	—	21,63
		100,00.

Wurtz fand den Siedepunkt des Gährungsbutylalkohols bei 109°, das spec. Gew. = 0,8032 bei 18°,5. De Luynes giebt den Siedepunkt des aus Erythrit bereiteten Butylalkohols bei 96 bis 98°, das spec. Gewicht = 0,85 bei 0° an. Wenn man erwägt, dafs das Jodbutyl von de Luynes sich bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd einerseits, mit essigsaurem Silber anderseits, genau so verhält wie das hier beschriebene Jodbutyl (indem es im ersten Falle Butylen und einen etwas unreinen Alkohol, im zweiten Falle Butylen und Butylacetat liefert), dafs ferner die Eigenschaften des Jodbutyls, Butylens, Butylacetats und Butylalkohols aus Erythrit mit denen der hier beschriebenen entsprechenden Verbin-

dungen zusammenfallen, oder wenigstens keine irgend erheblichen Abweichungen zeigen, so wird man zu dem Schlusse geführt, dafs der aus Erythrit bereitete Butylalkohol mit dem aus Aethylchloräther erhaltenen identisch ist.

De Luynes hat die Oxydationsproducte seines Butylalkohols nicht untersucht, und die Entstehung desselben aus Erythrit gestattete ihm keinen Schlufs auf seine atomistische Constitution. Mit Rücksicht auf die leichte Zerlegbarkeit der erhaltenen Butylverbindungen, wobei Butylen auftritt, fand er sich veranlafst seinen Alkohol als zu den von Wurtz entdeckten Klasse der . . . enhydrate gehörig, somit als Butylenhydrat zu betrachten. Die hier beschriebene Entstehung desselben Alkohols aus einer Aethylverbindung, in welche Aethyl an die Stelle von Wasserstoff eingeführt worden ist, läfst uns einen Schritt weiter in der Erkenntnifs seiner Constitution thun und ihn als äthylirten Aethylalkohol erkennen. Ehe ich jedoch seine rationelle Formel aufstelle, will ich, um alle Daten zur Beurtheilung in der Hand zu haben, noch die Resultate mittheilen, die ich bei seiner Oxydation erhielt.

Oxydation des äthylirten Aethylalkohols.

Zur Oxydation habe ich Chromsäure benützt und dabei zweierlei Verfahren in Anwendung gebracht, je nachdem ich eine vollständigere Oxydation zur Darstellung der fetten Säure, oder eine minder vollständige Oxydation zur Gewinnung des zwischenliegenden Aldehyds oder Ketons erreichen wollte.

Im ersten Falle wendete ich die reagirenden Substanzen in folgendem Verhältnisse an :

1 Th. Butylalkohol,

2,5 Th. Kaliumbichromat in 7- bis 8procentiger wässeriger Lösung,

3,75 Th. Schwefelsäure.

Die Lösung des Kaliumbichromats wurde mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure in vorbereitete Glasröhren gebracht, und nachdem sich das Gemenge auf die gewöhnliche Temperatur abgekühlt hatte, der Alkohol zugesetzt. Dann wurden die Röhren zugeschmolzen, umgeschüttelt (wobei schon Erwärmung und Braunfärbung eintrat) und dann in horizontaler Lage im Wasserbad durch 7 bis 10 Stunden auf 85° erhitzt. Es bildete sich keine Spur von Gas. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde die schön grüne Flüssigkeit in einen Kolben gegossen, mit circa $^2/_3$ Volum Wasser verdünnt und bis zur Trocknifs abdestillirt. Ich bemerkte dabei, dafs am Beginne der Destillation zugleich mit Wasser Tröpfchen eines Oels übergingen, das sich durch angenehmen Geruch auszeichnete und das wahrscheinlich mit dem später zu beschreibenden Keton identisch oder vielleicht eine Aetherart ist. Die Menge dieses Products war in meinen Versuchen ganz unbedeutend.

Das stark saure Destillat wurde nun, um zu untersuchen, ob mehr als eine fette Säure darin enthalten ist, nach Liebig's Vorgang in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, mit der anderen noch sauren Hälfte vereinigt und die Flüssigkeit zur Trocknifs destillirt. Das saure Destillat wurde durch Behandlung mit kohlensaurem Silber in Silbersalz verwandelt (Silbersalz aus dem Destillat). Der Destillationsrückstand wurde dann mit Phosphorsäure destillirt und das so erhaltene saure Destillat gleichfalls mittelst kohlensauren Silbers in Silbersalz verwandelt (Silbersalz aus dem Rückstand). Beim Abdampfen der Silbersalzlösungen tritt stets Bräunung ein. Um möglichst reine Producte zu erhalten, stellt man durch Abdampfen eine wenn auch von abgeschiedenem Silber trübe concentrirte Lösung her, die man heifs filtrirt, und benützt die im Filtrat beim Erkalten anschiefsenden weifsen Krystallnadeln für die

Analyse. Die Analyse der auf die beschriebene Weise durch Oxydation des äthylirten Aethylalkohols bereiteten Silbersalze gab folgende Resultate :

Silbersalz aus dem Rückstand : 0,4016 Grm. des bei 100° getrockneten Silbersalzes lieferten beim Glühen 0,2589 Grm., entsprechend 64,47 pC. Silber. Diefs entspricht der Zusammensetzung des *essigsauren Silbers*, welches 64,67 pC. Silber enthält, und mit dem die Eigenschaften des analysirten Salzes ganz übereinstimmen.

Silbersalz aus dem Destillat : I. 0,3463 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,2221 Grm., d. i. 64,13 pC. Silber.

II. 0,343 Grm. bei 100° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,22 Grm., d. i. 64,14 pC. Silber.

Die Zusammensetzung des Silbersalzes aus dem Destillat stimmt, wie man sieht, etwas weniger genau, aber immer noch sehr annähernd mit essigsaurem Silber überein. Der etwas zu niedrig gefundene Silbergehalt mag vielleicht von einer kleinen Beimengung von Propionsäure herkommen, die, wenn sie bei Oxydation des Butylalkohols neben Essigsäure entstanden ist, sich jedenfalls nur im Silbersalz des Destillats, nicht in dem des Rückstandes finden kann.

Ich theile noch die Analyse zweier Silbersalze mit, die durch den Ursprung des Butylalkohols, aus dem sie durch Oxydation auf die beschriebene Weise bereitet worden waren, mir ein besonderes Interesse boten. Der Butylalkohol war nämlich aus dem äthylirten Chloräthyl C_4H_9Cl dargestellt worden, das bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther als Nebenproduct erhalten wird. Während man es als zweifelhaft betrachten kann, ob in der Hauptmenge des Jodbutyls und des daraus bereiteten Alkohols das *J* resp. *OH* an der Stelle steht, die im Aethylchloräther von *Cl*, oder ob es an der steht, die von *O* eingenommen wurde, — so ist es einleuchtend, dafs in einem aus äthylirtem Chloräthyl bereiteten Butylalkohol das *OH* an die Stelle von *Cl*

tritt, und weiter ist es ausnehmend wahrscheinlich, dafs bei der Entstehung des C_4H_9Cl aus Aethylchloräther der Verband, in welchem *Cl* mit Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bis dahin stand, unverändert geblieben ist. Die Constitution des aus C_4H_9Cl dargestellten Butylalkohols, wie sie sich aus dem Studium der Oxydationsproducte ergiebt, vermag daher Licht auf die chemische Structur des Aethylchloräthers zu verbreiten. Aufserdem mufs die Oxydation des aus C_4H_9Cl bereiteten Alkohols endgiltig darüber entscheiden, ob er mit dem als Hauptproduct erhaltenen, dem er übrigens in allen Stücken gleicht, identisch oder nur isomer ist. — Zur Darstellung des Alkohols aus dem äthylirten Chloräthyl war dieses zunächst durch Jodwasserstoffsäure in Jodür verwandelt und das Jodür mit essigsaurem Silber behandelt worden, wobei genau wie bei Behandlung des Hauptproducts zugleich Butylen und Butylacetat auftraten. Das Butylacetat wurde dann verseift und der Alkohol oxydirt.

Silbersalz aus dem Rückstand : 0,6004 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten beim Glühen 0,3873 Grm. Silber, d. i. 64,51 pC., wie es essigsaurem Silber (64,67 pC.) entspricht.

Silbersalz aus dem Destillat : 0,4268 Grm. des trockenen Salzes lieferten geglüht 0,2677 Grm., d. i. 62,72 pC. Silber. Wahrscheinlich ist im Destillat Propionsäure neben Essigsäure enthalten (propionsaures Silber enthält 59,67 pC. Silber).

Daraus folgt, dafs der aus C_4H_9Cl abgeleitete Alkohol auch bei der Oxydation dieselben Producte liefert wie der als Hauptmenge erhaltene Alkohol, mit dem er ohne Zweifel identisch ist.

Nachdem die Natur der durch Oxydation entstehenden Säure festgestellt war, wollte ich noch versuchen, ob es gelinge, die Oxydation auf halbem Wege zu unterbrechen und ein Keton darzustellen. Folgendes Verfahren hat sich selbst bei Versuchen mit kleinen Mengen vortrefflich bewährt. Angewandtes Verhältnifs : 1 Th. Butylalkohol, 1,3 Th. Kalium-

bichromat in 8procentiger wässeriger Lösung, 2 Th. Schwefelsäure. Die Bichromatlösung wurde in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte derselben wurde mit der ganzen Menge Schwefelsäure vermischt, die andere Hälfte zusammen mit dem Alkohol in ein Kölbchen gebracht, das mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes geschlossen war. In die eine Bohrung war das untere Ende eines Liebig'schen Kühlers eingesetzt, dessen oberes Ende mit einer abwärts gehenden Röhre verbunden war, die in ein durch Kältemischung gekühltes Rohr tauchte. Die andere Bohrung nahm ein mit Glashahn versehenes Trichterrohr auf. Durch das letztere liefs ich allmälig die mit Schwefelsäure versetzte Hälfte der Bichromatlösung eintropfen. Dabei trat schon Erwärmung und Bräunung des Kolbeninhalts ein. Nachdem Alles eingetragen war, erwärmte ich das Kölbchen durch $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade bei 85°, wobei gelindes Sieden eintrat; doch verdichtete sich während der ganzen Operation keine Spur von Flüssigkeit in dem durch Kältemischung gekühlten Rohre. (Ich will es darum nicht als unmöglich betrachten, dafs beim Arbeiten mit ansehnlichen Mengen vielleicht auch etwas Butylen auftreten mag; in meinen Versuchen konnte ich jedoch keines nachweisen.) Zur grünen Flüssigkeit im Kölbchen wurde nun Wasser zugesetzt und abdestillirt. Die erste Fraction des Destillats bestand aus zwei Schichten, von denen die obere, die einen angenehmen Geruch zeigte, durch Eintragen von kohlensaurem Kali etwas vergröfsert werden konnte; sie wurde abgehoben und die untere Schicht mit dem gesammten übrigen wässerigen Destillat vereint. Hier mufste die gleichzeitig mit dem Keton entstandene Säure enthalten sein. Insofern es denkbar war, dafs in diesem Falle, bei unvollständiger Oxydation, vielleicht doch eine Säure von höherem Kohlenstoffgehalt entstanden war, wurde sie in Silbersalz verwandelt, indem sie zunächst in Kalisalz übergeführt,

dann mit Phosphorsäure destillirt und das Destillat mit kohlensaurem Silber gesättigt wurde. Die weifsen Krystallnadeln des Silbersalzes, die ganz wie essigsaures Silber aussahen, wurden bei 100° getrocknet.

0,371 Grm. des Salzes lieferten beim Glühen 0,238 Grm., d. i. 64,15 pC. Silber.

Diefs entspricht wieder ganz wie in früheren Analysen der Zusammensetzung von *essigsaurem Silber* (64,67 pC. Silber), vielleicht mit Spuren von propionsaurem Silber verunreinigt.

Die früher aus der ersten Fraction des Destillats abgeschiedene angenehm riechende obere Schicht wurde mit concentrirter Natriumbisulfitlösung v. 1,3 sp. Gew. umgeschüttelt, wobei Erwärmung eintrat und fast die ganze obere Schicht sich auflöste; der kleine ungelöst gebliebene Theil wurde abgehoben. Die Bisulfitlösung setzte rasch bei starker Abkühlung, oder allmälig bei langem Stehen blendend weifse Krystalle der Doppelverbindung ab, aus welchen durch Zerlegung mit Kali und Destillation ein reines Product gewonnen wurde. Nachdem es mit Chlorcalcium getrocknet war, zeigte es einen constanten Siedepunkt bei 80°. Es ist leichter als Wasser, besitzt einen angenehmen von dem des Butylalkohols und der Aetherarten verschiedenen Geruch und reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht. Diese Thatsache sowie der Umstand, dafs bei seiner Entstehung aus dem Alkohol keine Säure mit eben so viel Atomen Kohlenstoff, sondern nur niedrigere Säuren sich bilden, beweist zur Evidenz, dafs dieser Körper kein Aldehyd ist. Dagegen kann man aus der Art seiner Entstehung, seiner Verbindungsfähigkeit mit Natriumbisulfit und der folgenden Analyse schliefsen, dafs er ein Keton ist, dem die Formel $C_4H_8O = CO\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$ zukommt, ohne Zweifel identisch mit dem von Freund dargestellten Acetyläthyl.

0,377 Grm. Substanz lieferten 0,9129 Kohlensäure und 0,3854 Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66,04	66,66
Wasserstoff	11,35	11,11
Sauerstoff	—	22,23
		100,00.

Die vorstehende Untersuchung über Oxydation des äthylirten Aethylalkohols hat ergeben, dafs die Oxydationsproducte ein *Keton* C_4H_8O und *Essigsäure* (vielleicht begleitet von etwas Propionsäure) sind.

Constitution des äthylirten Aethylalkohols.

Wenn man von Betrachtungen über die gegenseitige Bindung der Atome im Molecul ausgeht, so läfst uns die Theorie bekanntlich vier isomere Butylalkohole vorhersehen, die sich durch die folgenden rationellen Formeln ausdrücken lassen :

I.	II.	III.	IV.
$C\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH(CH_3)_2\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH_2.CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$
Propylcarbinol	Pseudopropyl-carbinol	Aethylmethyl-carbinol	Trimethyl-carbinol.

Man kann erwarten und theilweise ist es auch schon nachgewiesen, dafs sich diese vier Alkohole bei der Oxydation in sehr characteristisch verschiedener Weise verhalten werden. Alkohol I mufs nämlich Buttersäurealdehyd und Buttersäure, II Isobuttersäurealdehyd und Isobuttersäure, III ein Keton von der Zusammensetzung $C\begin{cases}CH_2.CH_3\\CH_3\\O\end{cases}$ und zugleich Säuren, die weniger als 4 *C* enthalten, endlich IV weder Aldehyd noch Keton, sondern blofs Säuren, die weniger als 4 *C* enthalten, liefern.

Aus den bei der Oxydation erhaltenen Resultaten folgt unzweideutig, dafs dem äthylirten Aethylalkohol die durch Formel III ausgedrückte Constitution zukömmt.

Auch auf andere Weise, unabhängig von dem Studium der Oxydation, kommt man zu demselben Schlufs. Da nämlich der hier beschriebene Butylalkohol aus einer Aethylverbindung durch Einführung von Aethyl an die Stelle von Wasserstoff hervorgegangen ist, so sind die Alkohole II und IV von vorn herein ausgeschlossen, weil sie die Gruppe ($CH_2.CH_3$) nicht enthalten. Aber auch die durch I ausgedrückte Constitution kann man dem beschriebenen Butylalkohol nicht beilegen. I stellt nämlich den normalen primären Butylalkohol dar. Wenn auch dieser Körper bisher noch nicht bekannt ist, so kann man doch beinahe mit Sicherheit voraussehen, dafs sowohl er als seine Verbindungen höhere Siedepunkte zeigen würden als die hier beobachteten, welche stets zwischen den Siedepunkten der Trimethylcarbin- und der Gährungsbutylverbindungen, wenn auch letzteren viel näher, liegen. Eben so ist es sehr unwahrscheinlich, dafs normales Jodbutyl sich so leicht unter Abgabe von Butylen zerlegen würde, wie diefs von dem hier beschriebenen Jodbutyl nachgewiesen worden ist. Es bleibt also für den äthylirten Aethylalkohol nur Formel III übrig.

Ich halte es somit für bewiesen, dafs der aus Aether mittelst der Zwischenproducte Bichloräther, Aethylchloräther, äthylirtes Jodäthyl dargestellte Butylalkohol *Aethylmethylcarbinol* $C\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\H\\OH\end{cases}$ ist.

Bemerkungen über die sogenannten ... enhydrate.

Der im Vorstehenden beschriebene als Aethylmethylcarbinol erkannte Butylalkohol besitzt alle Eigenschaften eines

Butylenhydrats, denn nicht nur zerfällt sein Jodür mit Leichtigkeit unter Abgabe von Butylen, sondern es kann auch durch Vereinigung desselben Butylens mit Jodwasserstoff wieder erzeugt werden, wie ich oben erwähnt habe und wie de Luynes noch ausführlicher nachgewiesen hat. Es liegt nahe, daraus den Schlufs zu ziehen, dafs im Allgemeinen die von Wurtz entdeckte als ... enhydrate bezeichnete Klasse von Alkoholen aus secundären Alkoholen von der Art des hier beschriebenen bestehe. Bekanntlich hat Kolbe eine solche Meinung zuerst ausgesprochen und durch das Studium der Oxydationsproducte des Amylenhydrats zu begründen gesucht. Der Beweis war insofern nicht ausreichend, als Wurtz zeigte, dafs Amylen dieselben Oxydationsproducte liefert wie Amylenhydrat; dafs somit die Erscheinungen der Oxydation sich eben so gut von seinem Standpunkt als von dem Kolbe's erklären lassen. Es mögen daher die folgenden Bemerkungen hier am Platze sein, um meine schon anderwärts ausgesprochene*) mit der Kolbe's übereinstimmende Meinung, dafs die ... enhydrate keine besondere Klasse von Alkoholen ausmachen, näher zu begründen.

Vor einer Reihe von Jahren würden die meisten Chemiker es nicht nur als zulässig, sondern selbst als sehr wahrscheinlich betrachtet haben, dafs ein zweiwerthiges Radical, Amylen C_5H_{10} mit H und OH eine Verbindung eingehen kann, die von der Verbindung des einwerthigen Radicals Amyl C_5H_{11} mit OH verschieden ist. Seitdem wir die Radicale weiter aufzulösen und überhaupt in allen wohlstudirten Verbindungen auf die einzelnen elementaren Atome zurückzugehen gewohnt sind, können wir uns mit der obigen allzu unbestimmten Vorstellung nicht mehr begnügen, sondern fragen, mit welchem unter den 5 *C* des Amylens tritt H oder

*) Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, II, p. 189.

OH in Verbindung? Wenn sich bei Beantwortung dieser Frage für das Molecul der aus Amylen entstehenden Verbindung dieselbe atomistische Structur ergiebt wie für die Amylverbindung (was nicht sein mufs, aber sein kann), so müssen wir die beiden Körper für identisch halten, sobald wir überhaupt von dem Grundsatz ausgehen, dafs gleichviel bestimmte Atome in gleicher Weise vereint stets nur gleiche Verbindungen geben. Gesetzt wir besäfsen ein Propylen $\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\end{cases}$ (was bisher nicht bekannt ist), so müfste dieser Körper durch Verbindung mit HJ das normale Propyljodür $\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2J\end{cases}$ liefern.

Wurtz stimmt in diesen Schlufs nicht ein; er nimmt an, dafs HJ einerseits, C_nH_{2n} anderseits, indem sie sich mit einander verbinden, noch etwas von ihrer Individualität behalten. Nach ihm könnte das normale Jodpropyl mit einem von was immer für einem Propylen stammenden Jodhydrat nicht identisch sein, so dafs etwa folgende Formeln den Unterschied ausdrücken würden:

$\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2J\end{cases}$ Normales Jodpropyl

$\begin{cases}CH_2H\\CH_2\\CH_2J\end{cases}$ Propylenjodhydrat.

Eine solche Annahme läuft nahezu darauf hinaus, die . . . enhydrate und die entsprechenden Aether zu molecularen Verbindungen zu erklären. Ich glaube nicht, dafs es zulässig ist, den Begriff molecularer Verbindungen so weit auszudehnen, und könnte diefs nicht besser darthun als indem ich auf die Argumente verweise, welche Wurtz*) selbst und Naquet**) zu Gunsten der Betrach-

*) Bulletin de la soc. chim. N. S., II, 247.

**) Compt. rend. LVIII, 675.

tung des Chlorammoniums u. s. w. als atomistischer Verbindungen und für eine engere Fassung des Begriffs der molecularen Verbindungen geltend gemacht haben. Dafs ein Körper nicht sehr stabil ist, ist offenbar kein Grund ihn für eine moleculare Verbindung zu erklären, besonders wenn er wie die ... enhydrate an doppelten Zersetzungen sich betheiligen und selbst Gasform annehmen kann. Sind nun die ... enhydrate keine molecularen Verbindungen und will man sie auch nicht als eigentlich atomistische gelten lassen, so müfste man eine neue Klasse von intermediären Verbindungen für sie annehmen, wozu kein Grund vorliegt, da sich alle bekannten Thatsachen eben so gut und theilweise besser erklären lassen, wenn man sie als atomistische Verbindungen gelten läfst. Man kann z. B. fragen, warum durch Vereinigung von C_2H_4 mit HJ gewöhnliches Jodäthyl statt eines isomeren Aethylenjodhydrats entsteht? Wenn man die Identität oder Verschiedenheit gleich zusammengesetzter Körper von der chemischen Structur abhängen läfst (ohne hypothetische Radicale in ihnen anzunehmen), so kann man diese Frage beantworten, denn die Theorie zeigt uns die Existenz nur eines $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2J\end{matrix}\right.$. Wenn man aber annimmt, dafs C_2H_4 und HJ bei ihrer Verbindung eine Art von Individualität beibehalten können, so wird die Existenz eines isomeren Jodhydrats möglich und man sieht nicht mehr ein, warum sich dasselbe nicht eben so gut beim Aethylen bildet, wie beim Propylen, Butylen, u. s. w. Was ferner das Hauptargument von Wurtz betrifft, dafs die Jodhydrate, Chlorhydrate u. s. w. von C_nH_{2n} sich leicht spalten, indem C_nH_{2n} frei wird, so ist zu bemerken, dafs nicht alle von C_nH_{2n} stammenden Hydrate der Stabilität entbehren, und dafs die Alkohole und Aether anderen Ursprungs nicht alle jene gröfsere Stabilität besitzen, dafs man also hier keine Grenzlinie ziehen kann, welche die

Klasse der ... enhydrate von den übrigen Alkoholen trennt. In der That ist das Aethylenjodhydrat = Jodäthyl sehr stabil, das Propylenjodhydrat ziemlich stabil, das Aethylallyljodhydrat stabiler als das isomere Amylenjodhydrat. Auf der anderen Seite tritt nach Berthelot bei den doppelten Zersetzungen des aus Gährungsalkohol bereiteten Chloramyls gleichfalls Amylen, wenn auch nur in kleinerer Menge auf. Der tertiäre Butylalkohol Butlerow's und die ihm entsprechenden Aether, obgleich nicht aus Butylen bereitet, liefern Butylen bei ihren Zersetzungen mit eben solcher Leichtigkeit wie die ... enhydrate und können aus jenem Butylen auch wieder dargestellt werden. — Schliefslich will ich noch einigen speculativen Betrachtungen gegenüber, welche Wurtz*) kürzlich zu Gunsten seiner Ansicht geltend gemacht hat, dafs nämlich die Gruppe $\overset{|}{C}HJ$ stabiler sein müfste als die Gruppe $\overset{|}{C}H_2J$, — darauf aufmerksam machen, dafs CH_3J und $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2J\end{matrix}\right.$ zu den stabilsten Jodüren gehören, während Trimethylcarbinjodür wenig stabil ist.

Ich glaube nach alledem, dafs kein Grund vorhanden ist die ... enhydrate als eine besondere Klasse (als eine Art molecularer oder Radical-Verbindungen) den übrigen Alkoholen (primären, secundären, tertiären) gegenüber zu stellen. Nach meiner Ansicht hängt die Natur der Alkohole, die man aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} erhält, nur von dem atomistischen Bau der letzteren ab. Ich halte also weder die geringe Stabilität für eine nothwendige characteristische Eigenschaft aller aus C_nH_{2n} darstellbaren Alkohole, noch glaube ich, dafs diese letzteren stets secundäre Alkohole sein müssen. Aus den zahlreichen isomeren Kohlenwasser-

*) Compt. rend. LXVI, 1179.

stoffen der Gruppe C_nH_{2n} *), wenn man sie erst besser kennen wird, wird man vielmehr sowohl primäre als secundäre und tertiäre, sowohl stabile als leicht zerlegbare Alkohole darstellen können. Die acht isomeren Butylene z. B., die uns die Theorie vorhersehen läfst und von denen gegenwärtig mit Sicherheit nur zwei bekannt sind, müfsten uns, wenn meine Vorstellung richtig ist, alle vier oben erwähnten Butylalkohole aber auch nicht mehr als diese vier liefern. In diesem Punkt besteht, wie man sieht, ein wesentlicher Unterschied zwischen Wurtz's Ansicht und der meinigen. Mein berühmter Gegner erkennt ohne Zweifel mit mir die mögliche Existenz der oben angeführten vier durch die Verbindungsweise der Atome verschiedenen Butylalkohole an. Während es aber für mich nur diese vier Alkohole geben kann, wird Wurtz durch seine Ansicht, dafs die Butylene, indem sie sich mit HJ u. s. w. verbinden, doch noch etwas von ihrer Individualität behalten können, dahin geführt, den obigen vier Alkoholen noch acht Butylenhydrate an die Seite zu stellen, denn es ist klar, dafs von diesem Standpunkt aus niemals zwei verschiedene Butylene dasselbe Hydrat liefern können. In diesem Punkt kann das Experiment entscheiden, wofern die angeführten Argumente zur Begründung meiner Ansicht nicht ausreichend erscheinen.

Constitution des Aethylchloräthers.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung **) gezeigt, dafs dem Aethylchloräther eine der folgenden vier Formeln zukommen mufs :

*) Siehe meine Abhandlung: „Sulla costituzione dei carburi d'idrogeno C_nH_{2n}" in Giornale di Scienze Naturali ed Economiche II. Palermo 1866.

**) Diese Annalen CXLVI, 232.

1. $\left\{\begin{matrix}CHAeCl\\CH_2\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.$ 2. $\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CHAe\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.$ 3. $\left\{\begin{matrix}CH_2Ae\\CHCl\end{matrix}\right\}O\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.$ 4. $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CAeCl\end{matrix}\right\}O.\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.$

Die in dieser Abhandlung niedergelegten Resultate erlauben uns, einen Schritt weiter zu gehen und mindestens zwei von diesen Formeln auszuschliefsen. Folgende Erörterung wird diefs klar machen.

Ich habe oben erwähnt, dafs durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther neben Jodäthyl zweierlei Jodbutyle entstehen können, die vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet zwar identisch sein können aber nicht sein müssen. Man kann nämlich a priori nicht wissen, ob bei der Bildung des Jodbutyls in der gedachten Reaction das *J* an die Stelle von *O* tritt, während gleichzeitig *Cl* zuerst durch *J* dann durch *H* ersetzt wird (Fall A); oder ob umgekehrt das *J* definitiv an die Stelle von *Cl* tritt, während gleichzeitig *O* zunächst durch *J* und dann durch *H* ersetzt wird (Fall B). Dafs der letztere Procefs (B) statt hat, ist durch das Auftreten des äthylirten Chloräthyls und dessen Umwandlung in Jodür und Alkohol nachgewiesen; ob der erste Procefs (A) auch neben dem zweiten stattfindet, ist ungewifs. Sicher aber ist es, dafs, wenn er statt hat, er dasselbe Jodbutyl und denselben Alkohol liefern müfste als der zweite Procefs, denn man hat nur ein einziges Jodbutyl und einen einzigen Alkohol (Aethylmethylcarbinol) erhalten.

Untersuchen wir nun, was für Jodür resp. Alkohol der Aethylchloräther im Falle *A* und dann im Falle *B* liefern müfste, je nachdem ihm die Constitution der Formel 1, 2, 3 oder 4 zukömmt.

Formel 1.

(Fall A) müfste liefern $\left\{\begin{matrix}CH_2Ae\\CH_2.OH\end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\\H\\H\\OH\end{matrix}\right.$

Normaler Butylalkohol.

(Fall B) $\begin{cases} CHAe.OH \\ CH_3 \end{cases} = C\begin{cases} CH_2.CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases}$

Aethylmethylcarbinol.

Hätten beide Processe A und B zugleich stattgefunden, so hätte man ein Gemenge von zwei verschiedenen Producten erhalten müssen, was nicht der Fall war. Formel 1 für Aethylchloräther ist daher nur in der Voraussetzung zulässig, dafs die Einwirkung von Jodwasserstoff ausschliefslich nach (B) vor sich gegangen ist.

Formel 2.

(A) $\begin{cases} CH_3 \\ CHAe.OH \end{cases} = C\begin{cases} CH_2.CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases}$

Aethylmethylcarbinol.

(B) $\begin{cases} CH_2.OH \\ CH_2Ae \end{cases} = C\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$

Normaler Butylalkohol.

Da gezeigt worden ist, dafs Procefs (B) jedenfalls stattfindet und Aethylmethylcarbinol liefert, so ist die Formel 2 für Aethylchloräther ausgeschlossen.

Formel 3.

(A) $\begin{cases} CH_2Ae \\ CH_2.OH \end{cases} = C\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$

Normaler Butylalkohol.

(B) $\begin{cases} CH_2Ae \\ CH_2.OH \end{cases} = C\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 \\ H \\ H \\ OH \end{cases}$

Normaler Butylalkohol.

Somit ist Formel 3 für Aethylchloräther ausgeschlossen.

Formel 4.

(A) $$\begin{matrix}CH_3\\CAeH.OH\end{matrix} = C\begin{matrix}CH_2.CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}$$

Aethylmethylcarbinol.

(B) $$\begin{matrix}CH_3\\CAeH.OH\end{matrix} = C\begin{matrix}CH_2.CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}$$

Aethylmethylcarbinol.

Mag der Procefs nach (B) allein oder nach (A) und (B) zugleich erfolgt sein, so ist in jedem Fall Formel 4 für Aethylchloräther zulässig.

Ich verhehle mir nicht, dafs die Strenge dieser Schlüsse durch den Umstand beeinträchtigt wird, dafs die Reaction der Jodwasserstoffsäure auf Aethylchloräther eine complicirte ist und daher jede theoretische Interpretation derselben etwas Hypothetisches hat. Indessen hoffe ich bald durch das Studium der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf den biäthylirten oder bimethylirten Aether die Frage nach der Constitution des Aethylchlor- und somit auch des Bichloräthers vollständig beantworten zu können.

Ich bemerke schliefslich, dafs ich meine schon vor Jahren angefangenen Versuche mit gechlortem Methyläther wieder aufnehme, um meine Methoden zur Synthese von Alkoholen auf diesen Körper zu übertragen.

Turin, Januar 1869.

Ueber die Identität der s. g. Abietinsäure und der Sylvinsäure (Erwiederung auf Hrn. Maly's Bemerkungen);

von *A. Strecker.*

Die „Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. Jul. Duvernoy über die Pimarsäure und ihre Modificationen" von Dr. Maly *) veranlassen mich zu einer Entgegnung, theils weil Hr. Duvernoy seine Abhandlung zuerst als Dissertation unter meinem Präsidium veröffentlichte, theils aber auch, weil ich in der fünften Auflage meines Lehrbuchs der organischen Chemie (S. 786) angegeben habe: eine neuerdings als *Abietinsäure* bezeichnete zweibasische Säure von der Formel $C_{88}H_{64}O_{10}$ existirt nicht.

Hrn. Maly's Abietinsäure wird nämlich aus demselben Material und in der nämlichen Weise dargestellt, wie die Sylvinsäure von Unverdorben, Trommsdorff **), Siewert u. A., nämlich durch Behandlung von Colophonium mit wasserhaltigem Weingeist und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist. Namentlich gebrauchen Trommsdorff und Siewert ***) keinen Zusatz von Schwefelsäure, wodurch nach Maly die Abietinsäure eine Veränderung erleiden soll.

Die Eigenschaften der so dargestellten Säure werden im Allgemeinen übereinstimmend angegeben, abgesehen vom Schmelzpunkt, der sehr abweichend gefunden wurde. Trommsdorff giebt dafür 152°,5; nach Siewert beginnt sie bei 150° zu schmelzen, im Haarröhrchen bei 162°.

*) Diese Annalen CXLIX, 244.

**) Vgl. z. B. diese Annalen XIII, 169.

***) Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1859, S. 508.

Maly gab Anfangs den Schmelzpunkt der Abietinsäure zu etwa 165° an, später zu 129°. Eben so fand Duvernoy den Schmelzpunkt der Säure aus Colophonium zu 129°, und übereinstimmend den Schmelzpunkt der aus Pimarsäure durch Destillation dargestellten Säure.

Wären diese Schmelzpunkte sicher festgestellt, so hätte man natürlich verschiedene Säuren (vielleicht isomere Modificationen) anzunehmen, aber die abweichendsten Schmelzpunkte 165° und 129° fand Hr. Maly selbst für verschiedene Präparate seiner Abietinsäure. Die Ursache der Differenzen kann wohl darin liegen, dafs die Sylvinsäure ehe sie ganz flüssig wird erst erweicht, und ferner darin, dafs die einmal geschmolzen gewesene und amorph erstarrte Säure leichter schmilzt als die krystallinische Modification.

Was die Zusammensetzung betrifft, so haben die früheren, nur mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennungen, wie bekannt, bei kohlenstoffreichen Körpern einen zu geringen Kohlenstoffgehalt ergeben, der dadurch wieder ausgeglichen wurde, dafs man in der Kohlensäure mehr Kohlenstoff berechnete, als darin ist. So fand Trommsdorff 78,9, Liebig 78,5, Rose 78,5 pC. Kohlenstoff (berechnet nach C = 6). Siewert dagegen fand 79,1 pC. Der Wasserstoffgehalt beträgt nach den Analysen von Trommsdorff und Liebig 9,8, nach Rose 9,9 pC., ebenso nach Laurent. Der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ aber entspricht ein Gehalt von 79,5 pC. Kohlenstoff und 0,9 pC. Wasserstoff.

Die Analysen der Metallsalze endlich führen ebenfalls zu der Formel $C_{20}H_{30}O_2$; so fand Rose im Silbersalz 26,0 pC. Silber (berechnet 26,4 pC.); Trommsdorff im Kupfersalz 11,4 pC. Kupferoxyd (berechnet 11,9 pC.); Siewert im Kalisalz 13,6 pC. Kali (berechnet 13,9 pC.).

Wenn nun Hr. Maly bei der Analyse der s. g. Abietinsäure nur 78,6 pC. Kohlenstoff und 9,7 pC. Wasserstoff

findet, so scheint mir diefs nur von einer Ungenauigkeit derselben herzurühren, und das durch Kochen einer weingeistigen Lösung der Säure mit kohlensaurer Magnesia und Fällen mit Wasser dargestellte Magnesiasalz, das 1,56 pC. Magnesia enthielt, ist weder im Stande das Aequivalent, noch weniger aber das Moleculargewicht der Säure festzustellen.

Ist nun hiernach die Behauptung, *Sylvinsäure* und *Abietinsäure* seien nur zwei verschiedene Namen für dieselbe Substanz, wohl gerechtfertigt, so erscheint der Widerspruch des Hrn. Maly um so auffallender, und man begreift nicht, wie er die Angabe von Hrn. Duvernoy in dieser Beziehung als „Irrthum" hinstellen kann, da Hr. Maly selbst sagt *): „Für die Sylvinsäure der meisten Autoren habe ich durch Umrechnung ihrer noch mit dem alten Kohlenstoffäquivalent berechneten Analysen gezeigt, dafs sie dieselbe Substanz in Händen hatten, mit der ich meine ersten und jetzigen Versuche angestellt habe", also *Abietinsäure*.

Auch in Betreff der Angabe, dafs Hr. Maly die Abietinsäure für identisch mit der Pimarsäure erklärt habe, hat Hr. Duvernoy nicht „falsch gelesen". In der von Hrn. Maly reproducirten Stelle drückt er sich zwar vorsichtiger aus, sie *scheint* ihm nur identisch, aber in einer anderen Stelle **) sagt Hr. Maly entschieden, die Pimarsäure „halte ich ebenfalls für nichts anderes als Abietinsäure".

Hr. Duvernoy fand bei seiner Untersuchung, dafs die Zusammensetzung und das Aequivalent der Pimarsäure durch $C_{20}H_{30}O_2$ ausgedrückt ist (übereinstimmend mit Laurent und Siewert), er fand ferner die Angabe Laurent's bestätigt, dafs die Pimarsäure bei der Destillation im Vacuum (ohne Nebenproducte zu geben) in eine Säure übergeht,

*) Diese Annalen CXXIX, 94.

**) Daselbst CXXXII, 253.

welche in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften mit der Sylvinsäure des Colophoniums übereinstimmt, wonach dieser ebenfalls die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukommen mufs (wie Trommsdorff und Rose gefunden hatten) und es ist daher nicht schwer zu begreifen, dafs Hr. Duvernoy in seinen Resultaten eine Bestätigung der früheren Angaben von Trommsdorff, Rose, Laurent und Siewert findet *).

Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf das zweifach-gechlorte Acetal;

von *E. Paterno* **).

Das Zinkäthyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das zweifach-gechlorte Acetal nicht ein, selbst nicht bei mehrtägigem Zusammenstehen mit demselben. Aber wenn man das Gemische beider Körper auf etwa 140° erhitzt, in einem Apparat in welchem das Verdampfte condensirt zurückfliefst, so geht eine Einwirkung vor sich, welche sich in einer regelmäfsigen Gasentwickelung kund giebt, und als Rückstand erhält man Aether, welchem Zinkoxyd und Zinkchlorür beigemengt sind.

Leitet man die Gase durch eine mittelst einer Kältemischung kalt gehaltene Röhre und dann durch Brom, so

*) Ich bemerke gelegentlich, dafs die von Hrn. Maly kürzlich beschriebene Verbindung von Thiosinnamin mit Jod schon im Jahr 1863 von mir dargestellt und kurz beschrieben wurde (vgl. mein Lehrb. d. organ. Chemie, vierte Aufl., 1863, S. 489).

**) Compt. rend. LXVII, 458.

verdichtet sich in der erkalteten Vorlage Aethylchlorür und das Brom absorbirt einen Theil des nicht condensirten Gases. Die so erhaltene Bromverbindung siedet zwischen 130 und 142°. Sie ergab bei der Analyse für den Bromgehalt Zahlen, welche zwischen den für das Aethylenbromür und das Propylenbromür sich berechnenden liegen. Betrachtet man sie also als ein Gemische dieser beiden Substanzen und erinnert sich daran, dafs das Aethylen bei fast allen Reactionen des Zinkäthyls als secundäres Product auftritt, so kann man für die Einwirkung die folgende Gleichung aufstellen :

$$2\,CHCl_2CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 3\,Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} =$$

$$2\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}O + 2\,C_2H_5Cl + 4\,C_2H_4 + 2\,ZnO + ZnCl_2.$$

Die Gase, welche durch das Brom nicht absorbirt werden, stammen ohne Zweifel von secundären Reactionen her, wie z. B. von der des Aethylchlorürs auf das Zinkäthyl.

Ueber einige Eigenschaften der Cyansäure;

von *L. Troost* und *P. Hautefeuille* *).

Die Dampfdichte der Cyansäure wurde in der Art bestimmt, dafs der luftleer gemachte Ballon Behufs der Füllung mit Cyansäuredampf mit einem Gefäfse in Verbindung gebracht wurde, welches flüssige Cyansäure enthielt; bei der Anwendung des gewöhnlichen Verfahrens : Einbringen von flüssiger Cyansäure in den Ballon selbst, würde sich schwerflüchtiges Cyamelid bilden. Die zu den Versuchen ver-

*) Im Auszug aus Compt. rend. LXVII, 1195.

wendete flüssige Cyansäure wurde dargestellt durch Erhitzen von trockener Cyanursäure oder reinem Cyamelid auf 440° (im Dampfe von siedendem Schwefel) und Verdichten des Cyansäuredampfes in einer bei — 20° erhaltenen Vorlage; letztere wurde dann mit dem luftleer gemachten Ballon in Verbindung gebracht, und dieser dann noch wiederholt ausgepumpt und Cyansäuredampf in ihn eintreten gelassen. So wurde die Dampfdichte der Cyansäure bei 100° = 1,51, bei 440° = 1,50 gefunden; für die Formel CyO, HO und eine Condensation auf 4 Volume (alte Bezeichnung) berechnet sie sich zu 1,488.

Der absolute Ausdehnungscoëfficient der flüssigen Cyansäure wurde in thermometerartigen Apparaten für die Temperaturen zwischen — 20 und 0° bestimmt, und gefunden :

Mittlerer Ausdehnungscoëff.	zwischen	— 20	und	— 14°	: 0,0003300
„ „	„	— 20	„	0°	: 0,0006999
„ „	„	— 3	„	0°	: 0,0008450,

also mit steigender Temperatur sehr rasch wachsend.

Das specifische Gewicht der flüssigen Cyansäure wurde gefunden bei — 20° = 1,1558. Hieraus und aus der Bestimmung der Ausdehnung berechnet es sich für 0° zu 1,140.

Ausgegeben am 12. April 1869.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CL. Bandes zweites Heft.

Zur Kenntnifs des Indiums;

von *Richard E. Meyer.*

Die Darstellung und die Eigenschaften des Indiums sind bisher nur von einer verhältnifsmäfsig geringen Anzahl von Chemikern zum Gegenstande ihrer Untersuchungen gemacht worden. Der Grund dafür ist wohl das ungemein sparsame Vorkommen desselben in den wenigen Mineralien und Producten, welche überhaupt bisher einen Indiumgehalt gezeigt haben, ein Umstand, welcher es ungemein erschwert, sich in den Besitz selbst geringer Quantitäten des seltenen Metalles zu setzen.

Aufgefunden wurde es bisher hauptsächlich in Blenden und blendehaltigen Erzen. So von den Entdeckern Reich und Richter *) und von Winkler **) in sächsischen, von Kachler ***) in einer böhmischen Blende. Ferner fand es Hoppe-Seyler †) in zwei Wolframproben von verschiedenen Fundorten, Streng ††) in einigen Harzer Hütten-

*) Journal für pract. Chemie LXXXIX, 441.

**) Daselbst CII, 273.

***) Daselbst XCVI, 447.

†) Diese Annalen CXL, 247.

††) Berg- u. Hüttenm.-Zeitung, 1865, Nr. 23.

producten und ähnlich Böttger *) in einem zinkischen Ofenrauche von der Juliushütte bei Goslar. Die Indiumgehalte dieser verschiedenen Rohmaterialien schwanken zwischen 0,0062 pC. und 0,1 pC.

Die wichtigsten Eigenschaften und Verbindungen des Metalles lehrten uns die gemeinsamen Arbeiten der Entdecker **) und die Arbeiten von Winkler ***) kennen; einige physikalische Eigenschaften desselben wurden von Schrötter †) ermittelt.

Durch die Angaben Böttger's über das Vorkommen des Indiums in dem genannten Juliushütter Flugstaube veranlafst suchte ich mir, behufs der Darstellung dieses Metalles, eine Quantität desselben zu verschaffen. Durch die Freundlichkeit des Herrn Betriebsdirector Siegemann gelangte ich auch in den Besitz des Productes, welches Böttger vorgelegen hat. Dasselbe ist, wie mir Herr Siegemann mittheilte, dem Schornsteine eines Bleiröstofens entnommen, enthält aber vorwiegend Zink, da der auf der Juliushütte verschmolzene Bleiglanz blendehaltig ist. Zugleich erhielt ich eine Probe des Flugstaubes aus dem Abzugskanale desselben Ofens, welcher bis dahin noch nicht auf Indium untersucht worden war. Beide Materialien zeigten ohne Weiteres im Spectralapparate nicht die Indiumreaction. Aber nachdem sie einer chemischen Behandlung zur Concentrirung des etwaigen Indiumgehaltes, mit Berücksichtigung der Erfahrungen von Böttger und Winkler, unterworfen, wurde aus beiden ein hauptsächlich aus Schwefeleisen bestehender Niederschlag erhalten, der deutlich das Spectrum des Indiums

*) Journal f. pract. Chemie XCVIII, 26.

**) Daselbst LXXXIX, 441 ff.; XC, 172 ff.; XCII, 480 ff.

***) Daselbst XCIV, 1 ff.; XCV, 414; XCVIII, 344; CII, 273 ff.

†) Daselbst XCV, 441.

zeigte. Besonders trat dasselbe hervor bei den dem Abzugskanale entnommenen Proben des Flugstaubes. Ich schritt daher zu einer ungefähren quantitativen Bestimmung des Indiumgehaltes dieses Materials. In die aus zwei Pfund desselben durch rohe Salzsäure ausgezogene Lösung wurden Zinkstreifen gestellt und die Lösung längere Zeit mit denselben gekocht. Das abgeschiedene schwarze Metallpulver, welches viel basische Eisensalze enthielt, wurde nach dem vollständigen Auswaschen mit heifsem Wasser in Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure durch Salzsäure ersetzt, und nach Vertreibung des Chlors Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen reichlichen Niederschlage wurde nach Winkler, nachdem das Eisen zu Oxydulsalz reducirt, mit kohlensaurem Baryum gefällt, der Niederschlag wieder gelöst, und nach Abscheidung des überschüssigen Baryumsalzes mit Ammon gefällt. So wurde schliefslich ein weifser gallertartiger Niederschlag erhalten, der schon ohne Spectroscop am Platindrahte die Flamme des Bunsen'schen Brenners lebhaft violett färbte. Als er aber getrocknet und auf Kohle mit Kobaltlösung geprüft wurde, zeigte sich durch eine starke Blaufärbung, dafs er wenigstens zum sehr bedeutenden Theile aus Thonerde bestand. Nachdem diefs festgestellt, schien er zu gering, um das Indium in ihm noch zu bestimmen; und eine genauere Untersuchung des Materials ergab, dafs dasselbe viel zu arm an Indium sei, um eine erfolgreiche Darstellung des letzteren zu ermöglichen.

Ich verschaffte mir nun eine gröfsere Quantität Freiberger Zinks, um das Indium aus diesem zu gewinnen. Die Darstellung geschah im Wesentlichen nach den von Winkler *) und Richter **) angewandten Methoden, welche

*) Journ. f. pract. Chemie XCIV, 2.

**) Compt. rend. LXIV, 827.

jedoch immer ein mit etwas Cadmium, Blei und Eisen verunreinigtes Präparat liefern. Zur Abscheidung des Cadmiums bediente ich mich mit Erfolg der von Winkler *) entdeckten Fällbarkeit des Indiumhydroxyds durch Kochen seiner Lösungen mit essigsaurem Natrium. Das Cadmium bleibt hierbei in Lösung, während alles Indium, verunreinigt noch mit wenig Blei und Eisen, als Hydroxyd gefällt wird. Um ein völlig eisenfreies Präparat zu erhalten, erwies sich die von Winkler **) angegebene Methode der Fällung des Indiums durch kohlensaures Baryum (während das Eisen als Oxydulsalz in Lösung gehalten wird) nicht als ausreichend. Selbst wenn das Fällen mehrmals wiederholt und das Filtriren jedesmal unter einer mit Kohlensäure gefüllten Glocke ausgeführt wurde, gelang es mir nicht, das Eisen vollständig vor der Oxydation zu schützen und Indiumhydroxyd zu erhalten, welches, in HCl gelöst, mit sulfocyansaurem Kalium nicht noch eine deutlich rothe Färbung gezeigt hätte. Auch die Fällung des Indiums durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung ist zu diesem Zwecke nicht zu verwenden. Derselbe wird jedoch erreicht, wenn man zur Trennung vom Eisen das von mir gefundene Verhalten der Indiumlösungen gegen KCy benutzt, welches am Ende dieser Abhandlung ausführlich besprochen werden soll.

Mit der gröfsten Zähigkeit haftet nächst dem Eisen das Blei dem Indium an. Ich konnte kleine Mengen dieses Metalles in Proben von Indiumoxyd, dessen Reinheit schon nicht mehr bezweifelt worden war, mit gröfster Sicherheit nachweisen. Beim Auflösen der gemeinsam gefällten Sulfide in verdünnter Salzsäure bleibt das Schwefelblei niemals vollständig zurück. Ueberhaupt habe ich gefunden, dafs Schwe-

*) Journ. f. pract. Chemie XCV, 417.

**) Daselbst XCV, 417.

felblei, durch H_2S gefällt, schon *in der Kälte* durch *verdünnte* Salzsäure, wenn diese nur in genügender Menge hinzugesetzt wird, fast momentan und vollständig in Lösung übergeführt wird. Zur Abscheidung der letzten Reste des Blei's fand ich den folgenden Weg als einzig sicher zum Ziele führend. Das zu reinigende Indiumoxyd wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung eingedampft und die überschüssige Säure abgeraucht. Hierbei hinterbleibt ein weifses Pulver von schwefelsaurem Indium, welches unter gelindem Erwärmen, mit Zurücklassung der letzten Spuren von schwefelsaurem Blei, in Weingeist gelöst wird. — Wird beim Abdampfen der Schwefelsäure die Temperatur etwas zu hoch gesteigert, so wird das Sulfat basisch und stellt dann ein weifses, in Wasser und Alkohol völlig unlösliches Pulver dar, welches die gröfste Aehnlichkeit mit schwefelsaurem Blei hat; nur zeigt es eine eigenthümliche klebrige Beschaffenheit, wenn man mit dem Glasstabe hindurchfährt. Ist dieses Basischwerden erfolgt, so mufs man dem Weingeiste einige Tropfen Schwefelsäure zur Auflösung des Indiums zusetzen; dieselbe erfolgt dann ohne alle Schwierigkeit mit Zurücklassung des Blei's.

Viele weitere Versuche, die Reinigung des Indiums auf analytischem Wege zu bewirken, waren vergebliche. So zeigte sich z. B., dafs man die Löslichkeit des Schwefelindiums in warmem Schwefelammon und dessen Wiederabscheidung beim Erkalten zu diesem Zwecke nicht verwerthen kann. — Das beste Mittel ist natürlich die Darstellung eines gut krystallisirenden Salzes und wiederholtes Umkrystallisiren desselben. Die äufserst geringe Neigung der Indiumsalze zum Krystallisiren, welche bereits die Entdecker und Winkler erkannten, bietet daher der Reindarstellung eine bedeutende Schwierigkeit. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich endlich ein Salz auf, welches

dieser Bedingung entspricht : es ist das essigsaure. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Indiumhydroxyd in Eisessig und Eindampfen bis eben die ersten Keime der Krystallisation sich zeigen.

Das angewandte Hydroxyd darf aber weder in der Hitze gefällt noch mit heifsem Wasser gewaschen sein, weil dann die Auflösung nur äufserst schwierig und unvollständig geschieht, während dieselbe, wenn Fällung und Auswaschung in der Kälte geschah, leicht und vollständig von statten geht. — Läfst man die Lösung beim Beginnen der Ausscheidung des Salzes erkalten, so füllt sich alsbald das Glas mit einer Menge büschelförmig gruppirter, schön seideglänzender Nadeln.

Das Umkrystallisiren mufs geschehen durch Auflösen in Eisessig und Eindampfen dieser Lösung, da eine neutrale und selbst eine mit Essigsäure angesäuerte wässerige Lösung von Indiumacetat durch Kochen, ja schon durch Abdampfen bei niedriger Temperatur, gefällt wird.

Ich beschränke mich auf diese kurzen Angaben der von mir befolgten Darstellungsmethode des Indiums, indem ich, Betreffs der ausführlichen Beschreibung, auf meine früher erschienene Abhandlung*) verweise. Das von mir angewandte Material (nach einer anderen Methode als das von Richter und Winkler verwendete fabricirt) besafs, mehreren übereinstimmenden Bestimmungen zufolge, einen Indiumgehalt von nur 0,014 pC. In Folge dieses geringen Indiumgehalts war die Darstellung einer einigermafsen erheblichen Menge Indiums, zu welcher ich circa einen Centner Zink verarbeiten mufste, zumal bei den beschränkten Einrichtungen eines wissenschaftlichen Laboratoriums, äufserst

*) „Das Indium" von Rich. E. Meyer, 1868, Leipzig bei Quandt und Händel.

schwierig und zeitraubend. Es gereichte mir daher zur wesentlichen Unterstützung, dafs Herr Prof. Richter in Freiberg die Güte hatte, mir einige Gramme metallischen Indiums zur Verfügung zu stellen. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich ihm an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für diese Freundlichkeit ausspreche.

Was die *Verbindungen des Indiums* anbetrifft, so sind die meisten derselben durch Winkler *) dargestellt und beschrieben. Ich füge denselben noch die Beschreibung der folgenden, von mir dargestellten Salze hinzu:

Jodindium bildet sich beim Erwärmen eines Gemenges von metallischem Indium mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jod in einer Atmosphäre trockener Kohlensäure. Dasselbe hinterbleibt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jods als eine gelbe, sehr hygroscopische Verbindung, welche leicht zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten schön krystallinisch und gelb erstarrt. In einem Strome von trockener Kohlensäure läfst es sich, wenn auch schwierig, destilliren. Zur Analyse wurde die Verbindung in einem zugeschmolzenen Glasrohr abgewogen.

1,7683 Grm. Substanz gaben 2,5006 AgJ = 1,3514 Jod und 0,4995 InO = 0,4122 Indium.

	Berechnet		Gefunden
In	75,6	22,94	23,31
2 J	254,0	77,06	76,42
InJ_3	329,6	100,00	99,73.

Die Formel ist also InJ_3.

Bromindium wurde ähnlich wie die Jodverbindung erhalten, indem über metallisches Indium ein Strom mit Brom-dampf gesättigter Kohlensäure geleitet wurde. Es bildete sich eine weifse krystallinische, leicht flüchtige Verbindung, deren Analyse zeigte, dafs sie zum gröfsten Theil aus Chlor-

*) Journ. f. pract. Chemie CII, 283 ff.

indium bestand. Das stark mit Chlor verunreinigte Brom (das Chlor wurde im Brom nach der bekannten Methode direct nachgewiesen; alle zur Anwendung kommenden Reagentien waren auf das Sorgfältigste auf Chlor geprüft) gab natürlich an die übergeleitete Kohlensäure hauptsächlich das Chlor ab und so erklären sich die Resultate der nachfolgenden Analyse. Chlor und Brom wurden indirect bestimmt, indem der erhaltene Silberniederschlag mit nascirendem Wasserstoff reducirt und das erhaltene Ag bestimmt wurde.

0,5804 Grm. Substanz gaben 1,0867 Silberniederschlag und nach der Reduction 0,7898 Ag, ferner 0,3406 InO = 0,2811 Grm. In. Hieraus ergiebt sich:

39,60	pC. Cl
11,54	pC. Br
48,43	pC. Jn
99,57	pC.

Da die Zusammensetzung des Chlorids bekannt ist, so läfst sich hieraus die des Bromids annähernd bestimmen; doch wurden durch das zu starke Vorherrschen der Chlorverbindung die Fehler bei der Berechnung zu grofs. Annähernd ergiebt sich die Formel in der That zu $InBr_2$ (mit einem Fehler von 2 bis 3 pC.).

Chlorindium, bereits von Winkler *) beschrieben und analysirt. Meine Analyse (vor der Publication der Winkler'schen ausgeführt) bestätigt vollkommen die Resultate Winkler's:

1,0477 Grm. Substanz gaben 2,0199 Grm. AgCl = 0,4997 Grm. Cl und 0,6651 Grm. InO = 0,5489 In.

	Berechnet		Gefunden
In	75,6	51,57	52,39
2 Cl	71,0	48,43	47,69
$InCl_2$	146,6	100,00	100,08.

*) Journ. f. pract. Chemie CII, 273 ff.

Der kleine Ueberschufs an Metall und der entsprechende Ausfall an Chlor erklären sich durch eine geringe Verunreinigung mit Blei, welche ich nach Beendigung der Analyse nachwies.

Cyanindium entsteht nicht, wie die entsprechende Zink- und Cadmiumverbindung, durch Zusatz von HCy zu essigsaurem Indium, indem auf diese Weise kein Niederschlag erhalten wird.

Indiumhydrosulfid. — Mit grofser Wahrscheinlichkeit darf angenommen werden, dafs der weifse, durch Schwefelammon aus Indiumlösungen gefällte Niederschlag diese Verbindung sei. Dafür spricht die von mir beobachtete Thatsache, dafs er bei Auflösung in jeder beliebigen Säure stets zuerst unter Entwickelung von H_2S in gelbes InS übergeht. Als er zum Behufe der Analyse getrocknet wurde, färbte er sich hellgelb und verlor fortdauernd an Gewicht, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigte, dafs er in Zersetzung begriffen und sich unter Abgabe von H_2S in InS verwandelte.

Schwefelsaures Indium. — Wie Winkler habe ich viele vergebliche Versuche gemacht, eine schwefelsaure Indiumlösung zum Krystallisiren zu bringen. Nur einmal erhielt ich Krystalle, welche sich aber bei der Analyse als mit saurem Salz verunreinigt erwiesen.

Chromsaures Indium. — Das saure Salz bildet nach dem Eindampfen und Stehenlassen im Exsiccator schliefslich einen Syrup, der unter keinen Umständen krystallisirt. Das neutrale Salz ist ein unlöslicher Niederschlag.

Ameisensaures Indium bildet kleine, sehr lösliche Krystalle, die durch Eindampfen einer Lösung von Indiumhydroxyd in Ameisensäure erhalten werden; eine solche Lösung wird beim Eindampfen nicht zersetzt, während eine

neutrale Indiumlösung beim Kochen mit ameisensaurem wie essigsaurem Natrium gefällt wird.

Weinsaures Indium. — Eine neutrale Lösung von Indiumhydroxyd in Weinsäure wird beim Kochen gefällt, während die Fällung beim Erkalten wieder *vollständig* verschwindet. Man kann diese sonderbare Erscheinung in ein und derselben Lösung beliebig oft wiederholen. Da kalte Weinsäure das Indiumhydroxyd nur äufserst schwierig löst, so kann man eine Lösung dieses Salzes nur erhalten, indem man in kochende Weinsäurelösung so lange Indiumhydroxyd einträgt, bis ein starker Niederschlag entstanden ist. Beim Erkalten klärt sich die Lösung mit Zurücklassung geringer Flocken von überschüssigem Hydroxyd, welche man abfiltrirt. Im Exsiccator trocknet das Salz zu einer unkrystallisirbaren Gallerte ein. Ammon fällt aus der Lösung dieses Salzes kein Hydroxyd, seine Gegenwart verhindert die Fällung durch Kochen. Auch die Gegenwart von Eisenoxydsalz scheint diese Fällung zu hindern.

Essigsaures Indium. — Dieses Salz wurde, da es zum Umkrystallisiren des Indiums dient, bereits bei der Reindarstellung des Indiums beschrieben. Zwischen Fliefspapier und dann über Schwefelsäure getrocknet bildet es eine stäubende, glänzend weifse filzige Krystallmasse, welche unter dem Mikroscope kleine gleichmäfsige Nadeln erkennen läfst. Die folgenden Analysen werden zeigen, dafs es in hohem Grade zersetzbar, von constanter Zusammensetzung gar nicht erhalten werden kann.

I. 1,2551 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,4950 InO = 0,4085 In. Die Formel $C_4H_6InO_4$ verlangt 39,05 pC. In. Gefunden wurden 32,55 pC. Demnach hatte dem verwendeten Salz noch Essigsäure angehaftet.

II. Die nochmals mit Aether-Alkohol gewaschenen Krystalle hatten 12 Stunden über Schwefelsäure gelegen. Der Geruch

nach Essigsäure war trotz des mehrfachen Waschens immer noch erkennbar.

0,2582 Grm. gaben 0,1315 InO = 0,1085 In.

Berechnet 39,05 pC. In. Gefunden 42,03 pC. In.

Der Indiumgehalt ergab sich hier schon zu hoch; das Salz hatte schon einen Theil seiner Säure abgegeben.

III. Um zu constatiren, ob das Salz durch blofses Liegen über Schwefelsäure schon an Säure verliert, wurde eine zweite Portion desselben Salzes, welches zur Analyse II gedient hatte, noch einen Tag länger über Schwefelsäure liegen gelassen und dann analysirt.

0,1014 Grm. gaben 0,0529 InO = 0,0437 Grm. In.

Berechnet 39,05 pC. In. Gefunden 43,05 pC. In.

Das Resultat zeigt in der That eine weitere, wenn auch nicht bedeutende Abgabe von Essigsäure.

IV. Durch allmäliges Erwärmen nahm das Salz immer mehr an Gewicht ab. Ich begann bei 30 bis 40° und beobachtete bei sehr allmäligem Erhöhen der Temperatur eine fortdauernde Gewichtsabnahme, die sich bei 160° schon auf mehrere Decigramme belief. Als das Salz bei dieser Temperatur anfing, ein wenig gelb zu werden, wurde es analysirt. Es zeigte sich wieder, dafs die Resultate mit keiner einfachen Formel in Einklang standen. — 0,4431 Grm. Substanz gaben 0,3883 InO, entsprechend 0,3205 Grm. In = 72,32 pC. In. Berechnet für neutrales Salz 39,05 pC., für gänzliche Umwandlung in Oxyd 82,53 pC.

V. Das Salz, noch weiter auf 180° erwärmt, zeigte nur geringe Gewichtsabnahme. 0,2563 Grm. gaben 0,2430 InO = 0,2005 In.

Auf InO berechnet 82,53 pC.; gefunden 78,25 pC. In.

Die grofse Zersetzbarkeit des essigsauren Salzes geht aus den angeführten Analysen mit grofser Deutlichkeit hervor; doch ist es schwer, dasselbe durch allmäliges Erwärmen vollkommen in Oxyd zu verwandeln.

Schwefelsaures Kalium-Indium. — Eine Lösung der gemischten Sulfate von Kalium und Indium gab beim Eindampfen Krystallschollen, die sich umkrystallisiren liefsen. Allein die Analysen verschiedener Krystallisationen gaben weder unter sich noch mit irgend einer Formel übereinstimmende Resultate. Trotz der Zerfliefslichkeit des Indium-

sulfates wurde stets mehr als 1 Aeq. In auf 1 Aeq. K gefunden.

Chlorammonium-Chlorindium. — Gleiche Aequivalente InO und NH_4Cl wurden in HCl gelöst. Beim Erkalten schieden sich aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung kleine glänzende Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren völlig farblos waren. Sie sind leicht löslich, aber nicht zerfliefslich, und behalten ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit auch an der Luft. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $4\,NH_4Cl.3\,InCl_2 + 2\,H_2O$.

0,3564 Grm. Substanz gaben 0,1442 InO = 0,1190 In und 0,7441 AgCl = 0,1841 Cl.

		Berechnet	Gefunden
3 In	226,8	32,88	33,39
$4\,NH_4$	72,0	10,44	—
10 Cl	355,0	51,46	51,65
$2\,H_2O$	36,0	5,22	—
$4\,NH_4Cl.3\,InCl_2.2\,H_2O$	689,8	100,00.	

Chlorkalium-Chlorindium. — Dampft man eine Lösung von KCl und der äquivalenten Menge $InCl_2$ ein, so scheiden sich zuerst Würfel von blofsem KCl aus. Die Mutterlauge erstarrt beim weiteren Eindampfen und Erkaltenlassen zu einem Krystallbrei von dünnen rhombischen Tafeln, welche sich allmälig in derbe, wohlausgebildete achtseitige Säulen umwandeln. Selbst die wohlausgebildeten ziemlich grofsen Krystallindividuen enthalten nach mehrmaligem Umkrystallisiren immer noch überschüssiges KCl eingeschlossen, welches ich auf keine Weise entfernen konnte.

Die achtseitigen Säulen gehören dem quadratischen Systeme an*). Die Formel dieser Krystalle ist: $2\,KCl.InCl_2$

*) Die krystallographische Bestimmung dieses Doppelsalzes war Herr Dr. Groth so freundlich, gemeinsam mit mir auszuführen. Das

+ H_2O. Dieselbe konnte, wegen des Mitkrystallisirens von überschüssigem Chlorkalium, erst aus drei Analysen geschlossen werden, die mit Portionen von verschiedenen Krystallisationen ausgeführt wurden.

I. 0,5966 Grm. gaben 0,0257 H_2O, 1,1006 AgCl = 0,2726 Cl und 0,1331 InO = 0,1098 In.

II. 0,4304 Grm. gaben 0,0221 H_2O, 0,7900 AgCl = 0,1954 Cl und 0,1195 InO = 0,0986 In.

III. Dieſsmal wurden ziemlich groſse und wohl ausgebildete Krystalle verwendet, von denen freilich meistens einige zu Gruppen verwachsen waren. Bei der Kaliumbestimmung, die dieſsmal auch ausgeführt wurde, ging leider durch Spritzen etwas vom schwefelsauren Kalium verloren. Trotzdem ersieht man aus der Kaliumbestimmung, daſs die Unregelmäſsigkeit des Resultats wirklich in der Zusammensetzung der analysirten Salzproben ihren Grund hat.

0,7201 Grm. gaben 0,0359 H_2O, 1,3247 AgCl = 0,3277 Cl, 0,1914 InO = 0,1580 In (und 0,4257 Grm. K_2SO_4 = 0,1908 K).

Die zweite Analyse deutet mit ziemlicher Bestimmtheit auf die Formel : $2KCl, InCl_3 + H_2O$, wie die folgende Zusammenstellung beweist :

Ergebniſs ist, daſs das Salz dem quadratischen Systeme angehört.

Axenverhältniſs : a : c = 1 : 0,8196.

Die etwa 1^{mm} groſsen Krystalle sind Combinationen des ersten und zweiten tetragonalen Prisma, ∞P und $\infty P \infty$, der Basis $0P$ und kleiner Flächen einer Pyramide, P, auf das erste Prisma aufgesetzt. Gemessen wurde der Winkel der Prismen zu 90° ungefähr ; ferner :

P gegen $0P$ = 130°47′
P „ ∞P = 139°25′

Summe 270°12′ statt 270°.

Herr Dr. Groth ist mit der optischen Untersuchung des Salzes beschäftigt.

Es ist uns bisher noch nicht gelungen, unter den Doppelsalzen anderer Metalle eines von analoger Zusammensetzung aufzufinden, welches mit diesem isomorph ist.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
2 K	78,0	24,87	—	—	(26,50)
4 Cl	142,0	45,28	45,69	45,40	45,51
In	75,6	24,11	18,40	22,91	21,94
H_2O	18,0	5,74	4,31	5,13	4,98
$2\,KCl.InCl_2 + H_2O$	313,6	100,00			(98,93).

Die Abweichungen der Resultate der drei Analysen von den berechneten Zahlen und unter einander erklären sich einfach durch die Annahme, dafs allen drei analysirten Portionen des Salzes verschiedene Mengen von KCl beigemengt waren. Die Procentzahl des Chlors bleibt eine ziemlich ungeänderte wegen der fast gleichen Aequivalentzahlen des Indiums und Kaliums und wegen des geringen Wassergehalts des Salzes. Die Schwankungen in den Procentzahlen des Wassers und des Indiums aber stimmen völlig mit dieser Annahme überein. Giebt man dieselbe als richtig zu (und auch die Kaliumbestimmung spricht trotz des Verlustes dafür), so läfst sich aus den gefundenen Zahlen berechnen, wie viel KCl und wie viel des Doppelsalzes jedesmal in der analysirten Mischung enthalten war. Man kann nämlich, unter der Voraussetzung richtiger Indiumbestimmungen, aus einer jeden solchen Bestimmung berechnen, wie viel des Doppelsalzes von obiger Formel der gefundenen Indiummenge entspricht, also wie viel von demselben die analysirte Mischung enthielt; der Rest ist dann Chlorkalium. Man kann ferner berechnen, wie viel Chlor in diesem Reste steckt und nach Abzug dieser Gröfse von der ganzen gefundenen Chlormenge erhält man diejenige Chlormenge, welche in der zur Analyse gekommenen des Doppelsalzes enthalten war. — Der gefundene Wassergehalt gehört natürlich ganz dem Doppelsalze an. — Man kann dann die Wasser- und die Chlormenge, welche auf das Doppelsalz kommen, in jedem Falle auf Procente der

in der Mischung enthaltenen Menge an Doppelsalz berechnen und so noch die wirklichen Procentzahlen der Bestandtheile des Doppelsalzes ermitteln. (Natürlich nicht die des Indiums, da ja die theoretische Menge desselben als Basis der ganzen Berechnung dient.)

Beim Chlor ist zu bemerken, dafs sich der ganze, etwa bei der Analyse begangene Fehler auf die Menge wirft, welche im Doppelsalze enthalten war, so dafs eine Uebereinstimmung der Zahlen, auf diesem Wege gefunden, um so beweisender ist.

I. Da in 100 Thl. des Doppelsalzes nach der Formel $InCl_3.2KCl + H_2O$ 24,11 pC. In enthalten sind, so entsprechen die gefundenen 18,40 pC. In 76,32 Thl. des Doppelsalzes.

Analysirt wurde daher eine Mischung aus

76,32 pC. Doppelsalz und
23,68 pC. KCl
100,00 pC.

In 76,32 Theilen Doppelsalz sind 4,31 Thl. = 5,65 pC. H_2O.
Die Mischung enthielt 45,69 Thl. Cl
23,68 Thl. KCl enthalten 11,28 Thl. Cl
76,32 Thl. Doppelsalz enthalten (Differenz) 34,41 Thl. = 45,09 pC. Cl.

II. 22,91 Thl. gefundenen Indiums entsprechen 95,03 Thl. Doppelsalz. Demnach enthält das analysirte Gemenge

95,03 pC. Doppelsalz und
4,97 pC. KCl
100,00 pC.

95,03 Thl. Doppelsalz gaben 5,13 Thl. = 5,40 pC. H_2O.
Die Mischung enthielt 45,40 Thl. Cl
4,97 Thl. KCl enthalten 2,37 Thl. Cl
95,03 Thl. Doppelsalz enthalten (Differenz) 43,03 Thl. = 45,28 pC. Cl.

III. 21,94 Thl. gefundenen Indiums entsprechen 91,01 Thl. Doppelsalz. Die Mischung enthielt daher:

91,01 pC. Doppelsalz
8,99 pC. KCl
100,00 pC.

91,01 Thl. Doppelsalz gaben 4,98 Thl. = 5,47 pC. H_2O.
Die Mischung enthielt 45,51 Thl. Cl
8,99 Thl. KCl enthalten 4,28 Thl. Cl

91,01 Thl. Doppelsalz enthalten (Differenz) 41,23 Thl. = 45,30 pC. Cl.

Die Procentzahl des Kaliums läfst sich in ähnlicher Weise aus der Menge des beigemengten Chlorkaliums (bei III) bestimmen. Sie sei, obwohl fehlerhaft wegen der mangelhaften Kaliumbestimmung, mit angeführt.

Die folgende Zusammenstellung giebt die Procentzahlen der Bestandtheile des Doppelsalzes, wie sie sich auf diese Weise herausstellen; die Zahlen für das Indium sind natürlich die theoretischen:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.
2 K	78,0	24,87	—	—	(23,94)
In	75,6	24,11	24,11	24,11	24,11
4 Cl	142,0	45,28	45,09	45,28	45,30
HO	18,0	5,74	5,65	5,40	5,47
$InK_2Cl_4H_2O$	313,6	100,00			(98,82).

Wie aus dieser Berechnung unzweifelhaft hervorgeht, ist die Formel des Doppelsalzes:

$$InCl_3, 2KCl + H_2O.$$

Chlorindium-Chlorlithium, ähnlich wie die beiden anderen Doppelchloride erhalten, bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, die aber äufserst zerfliefslich sind und deren Analyse daher unterlassen wurde.

Cyankalium-Cyanindium. — Man erhält eine Lösung dieses Salzes, wenn man zu einer Indiumlösung Cyankalium bis zum Verschwinden des anfänglich gebildeten Niederschlages setzt. In fester Form läfst es sich nicht erhalten, da durch Eindampfen die Lösung vollständig gefällt wird Dieses merkwürdige Verhalten, welches zur Scheidung und Bestimmung des Indiums dient, wird am Ende der Abhandlung ausführlich besprochen werden.

Was die Reactionen der Indiumverbindungen anbelangt, so kann ich den bereits bekannten noch folgende hinzufügen.

Das weifse, durch *Kali- oder Natronlauge* aus Indiumlösungen gefällte Hydroxyd ist nicht, wie meist angenommen wird, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich; aber die Lösung scheidet das Hydroxyd bald wieder aus. Kochen oder Zusatz von Salmiak bewirkt augenblickliche Ausscheidung. In NH_4Cl-haltigen Lösungen findet daher eine Auflösung durch Ueberschufs des Reagens gar nicht statt.

Gegen *ameisensaures* und *bernsteinsaures Natrium* verhalten sich die neutralisirten Indiumlösungen genau wie die der Eisenoxydsalze. Die Fällung durch das erstere Reagens beginnt schon in der Kälte.

Kaliumhydrosulfid (KHS) fällt weifses Indiumhydrosulfid, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich.

Kaliumsulfid (K_2S) fällt aus schwach sauren Lösungen gelbes Schwefelindium, welches aber *von einem Ueberschufs des Reagens* zu einer farblosen Flüssigkeit *gelöst wird.* Die Lösung wird durch Essigsäure nicht verändert. Schweflige Säure fällt weifses Hydrosulfid und Schwefel. Salzsäure, in geringer Menge zugesetzt, fällt zuerst gelbes InS, welches sich in einer weiteren Menge der Säure mit Leichtigkeit auflöst. — Die Lösung ändert sich nicht beim Kochen; bei sehr langem Stehen an der Luft scheidet sich in dem Mafse, als das Schwefelkalium sich oxydirt, Schwefelindium ab.

Blausäure schlägt aus einer essigsauren Indiumlösung kein Cyanid nieder (Unterscheidung von Zink und Cadmium).

Cyankalium bewirkt eine weifse Fällung, im Ueberschusse des Reagens löslich. Die Lösung trübt sich durch starke Verdünnung nach einiger Zeit. Beim Kochen scheidet sie *alles Indium* als Hydroxyd ab, welches weifs ist, wenn man die Lösung vor dem Kochen stark verdünnt hat; geschah diefs nicht, so erscheint es schmutzig braun durch Zer-

setzungsproducte der Blausäure. Dieses merkwürdige Verhalten, welches das Indium so viel ich weifs von allen anderen Metallen unterscheidet, dient zur Abscheidung des Indiums sowie zur quantitativen Trennung desselben vom Eisen *).

Das Verhalten einer neutralen Indiumlösung in *Weinsäure* wurde oben (S. 146) erörtert.

Die Bestimmung des Indiums geschieht in Form von Oxyd. Da ich bemerkte, dafs bei der Verbrennung des Filters stets eine intensiv blaue Flammenfärbung auftrat (was also einen Verlust von In durch Verflüchtigung anzeigt), so änderte ich das Verfahren dahin ab, dafs ich das feuchte ausgewaschene Hydroxyd in heifser verdünnter Salpetersäure auf dem Filter löste, die Lösung eindampfte und glühte, und den Rückstand von reinem InO wog.

Um die Zuverlässigkeit der Bestimmung des Indiums als Oxyd zu prüfen, wurde versucht, wie sich diese Verbindung, sowohl die aus dem Hydrat als die aus dem Nitrat entstandene, gegen Feuchtigkeit und Kohlensäure verhält.

Erster Versuch. 0,5541 Grm. Indiumoxyd, durch Glühen des Hydrats dargestellt, wog, nachdem es mehrere Stunden einem Strom feuchter CO_2 ausgesetzt war, 0,5559 Grm. Nach nochmaligem Behandeln in gleicher Weise 0,5555 Grm. Schliefslich in Salpetersäure gelöst und wie gewöhnlich in Oxyd verwandelt, wog es 0,5527 Grm.

Zweiter Versuch. 0,3536 Grm. InO, aus Nitrat bereitet, wurden in einer Atmosphäre trockener CO_2 stehen gelassen. Es wog darauf 0,3538 Grm. Mehrere Stunden mit einem Strom feuchter CO_2 behandelt, wog es 0,3538 Grm.

Das Oxyd wurde bei diesen Versuchen vor jeder Wägung eine halbe Stunde über Schwefelsäure gestellt. — Man sieht, dafs die Bestimmung als InO, aus Nitrat erhalten, zuverlässig und der Methode, das InO durch Glühen des Hydrats zu erhalten, vorzuziehen ist. Dafs das Nitrat beim

*) Siehe Seite 157.

Glühen alle Stickstoffverbindungen vollständig verliert, wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen.

Was die *Scheidung* des Indiums von den anderen Metallen anbelangt, so ergiebt sich dieselbe für fast alle derselben aus den bereits früher bekannten Thatsachen, für Cadmium und Blei aus der am Eingange dieser Abhandlung beschriebenen Reindarstellung des Indiums. Das einzige Metall, welches das Indium stets begleitet und welches dennoch bisher von demselben nur sehr schwierig und nicht vollständig geschieden werden konnte, ist das Eisen. Ehe ich die sehr leicht ausführbare und quantitativ genaue Methode, welche ich für die Scheidung des Eisens vom Indium fand und welche auch zur Darstellung reiner Indiumpräparate dient, beschreibe, will ich indessen meine Versuche über das Verhalten der Indiumlösungen gegen ein sehr gebräuchliches Reagens mittheilen, welches mir wegen seiner häufigen Anwendung bei analytischen Arbeiten einer näheren Untersuchung zu bedürfen schien.

Die Fällbarkeit des Indiums durch Schwefelammon. — Das aus In-Lösungen mittelst Schwefelammon gefällte Hydrosulfid geht bekanntlich beim Erwärmen mit diesem Reagens in Lösung, aus welcher es sich beim Erkalten wieder abscheidet. Ein qualitativer Versuch zeigte mir, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas Indiumhydrosulfid gelöst wird, und ich stellte daher quantitative Versuche an, um zu entscheiden, ob die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend klein sei, um eine quantitative Abscheidung des Indiums durch Schwefelammon überhaupt zu ermöglichen.

I. Löslichkeit des Indiumhydrosulfids in *gelbem* Schwefelammon (NH_4HS). — 0,2608 Grm. InO wurden in HCl gelöst, die Lösung mit Ammon und gelbem Schwefelammon gefällt und einige Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Schwefelammon haltendem Wasser

gewaschen. Darauf in Salzsäure und etwas Salpetersäure gelöst und wie gewöhnlich weiter behandelt lieferte er 0,2577 Grm. InO. Verlust 0,0031 Grm. = 1,15 pC. Aus dem Filtrat schieden sich im Laufe von drei Tagen geringe Flocken von Indiumhydrosulfid ab. Diese wurden durch Filtration entfernt, aber auch das Filtrat enthielt noch eine geringe Menge Indium gelöst, welches nach Zerstörung des Schwefelammons zum gröfseren Theile durch Abdampfen, zum geringeren durch Salpetersäure aus der Lösung durch Ammon in weifsen Flocken gefällt wurde.

II. Löslichkeit des Indiumhydrosulfids in *farblosem* Schwefelammon [$(NH_4)_2S$]. — 0,3082 Grm. InO wurden ganz in der vorigen Weise, aber anstatt mit gelbem, diesmal mit farblosem, frisch bereitetem Ammoniumsulfid behandelt. Man erhielt 0,3058 Grm. InO. Verlust 0,0024 = 0,78 pC. Aus dem Filtrat schied sich Nichts ab, aber nach Zerstörung des Schwefelammons wurde durch Ammon ein geringer weifser Niederschlag erhalten, der sich als Indiumhydroxyd erwies. — Die geringe Löslichkeit des Indiumhydrosulfids in weifsem Schwefelammon, welches Reagens selbst in der Hitze das Indiumhydrosulfid nicht löst, liegt vielleicht an einer geringen Beimischung von Ammoniumhydrosulfid, welches sich ja so aufserordentlich leicht aus dem Ammoniumsulfid bildet. Diese Versuche zeigen, dafs man, bei sehr genauen Arbeiten wenigstens, das In nicht durch Schwefelammon fällen darf.— Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, dafs das gelbe Schwefelindium, welches aus dem weifsen Hydrosulfid bei der Behandlung mit HCl vor der Auflösung entsteht, durch längeres Kochen mit der verdünnten Säure in eine dichte ziegelrothe Modification übergeht, welche der Einwirkung der verdünnten Säuren (selbst HNO_3) hartnäckig widersteht und erst beim Concentriren der Lösung vollständig zersetzt wird.

Trennung des Indiums vom Eisen. — Die einzige Methode, welche eine quantitative Scheidung des Indiums vom Eisen möglich erscheinen liefs (obwohl darüber noch keine Versuche vorliegen), ist die Fällung des Indiums durch kohlensaures Baryum; der Entdecker, Winkler*), giebt selbst an, dafs hierdurch nur sehr schwer und nach häufiger Wiederholung alles Eisen entfernt werden könne. Ich habe daher unablässig darauf hingearbeitet, eine wirkliche Scheidungsmethode zu finden; ich kam indessen erst nach sehr mühevollen, Monate hindurch ohne Erfolg angestellten Versuchen zu einer *vollkommen quantitativen* Scheidungsmethode, welche, da sie sehr leicht auszuführen, auch zur Reindarstellung des Indiums benutzt wurde. Die Versuche, welche ich anstellte, gründeten sich auf folgende Eigenschaften der Indiumverbindungen: 1) Eine durch Cyankalium vermittelte Indiumlösung wird durch NH_4HS gefällt, während bekanntlich das K_4FeCy_6 (gelbes Blutlaugensalz) durch dieses Reagens nicht verändert wird. 2) Die Löslichkeit des Indiumhydrosulfids in heifsem Schwefelammon. 3) Eine mit einem Ueberschusse von KCy versetzte Indiumlösung scheidet beim Kochen das Indium in Form von Hydroxyd ab.

Nur die dritte Eigenschaft macht eine quantitative Scheidung möglich, aber auch sie nur unter so bestimmten Bedingungen, dafs ich, ehe ich diese gefunden hatte, mehr als einmal versucht war, auch diese Eigenschaft als für eine Scheidung unbrauchbar zu verwerfen und die Versuche in dieser Richtung aufzugeben.

Ich übergehe alle vergeblichen Versuche und theile hier gleich die Methode, nach welcher man zu arbeiten hat, genau mit. (Bemerkt sei nur, dafs die Fällung des Indiums aus der KCy-haltenden Lösung durch NH_4HS nicht zum Ziele führt,

*) Journ. f. pract. Chemie CII, 276 ff.

weil sich in der Lösung K_2S bildet, welches, wie oben ausgeführt, einen Theil des InS in Lösung hält.) Als wichtigste Bedingungen für das Gelingen des Versuches sind anzusehen: Das Arbeiten mit einer schwefelsauren (nicht salzsauren) Lösung und die Verdünnung der Lösung vor der Fällung des Indiums mit einer bedeutenden Quantität Wasser. Die Methode ist demnach folgende: Die geglühten Oxyde des Eisens und Indiums werden gemeinsam gewogen und dann in schwefelsaure Lösung übergeführt (bei Anwesenheit von viel Eisen am Besten durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium und Lösen der Schmelze in Wasser). Die Lösung wird in der *Siedehitze* annähernd durch Soda neutralisirt (hierbei ist nöthig, alle freie CO_2 durch Kochen zu entfernen), dann vollständig erkalten gelassen und KCy-Lösung bis zur *stark* alkalischen Reaction hinzugefügt. Die entstandene rothe Lösung (durch das gebildete rothe Blutlaugensalz gefärbt) wird auf das *9- bis 10fache mit Wasser verdünnt* und dann zum Sieden erhitzt. Das Indiumhydroxyd scheidet sich hierbei in grofsen weifsen Flocken ab, die sich beim Kochen zu einem schweren, amorphen, leicht auszuwaschenden Niederschlage zusammenballen. Dieser wird auf gewöhnliche Weise in Indiumoxyd übergeführt, welches dann gewogen wird. Beim Kochen verwandelt sich das rothe Blutlaugensalz in gelbes durch die reducirende Wirkung des überschüssigen Cyankaliums. War die Lösung nicht genügend verdünnt, so erscheint das gefällte $In(OH)_3$ braun; diefs rührt indessen nicht vom Eisen her, sondern von Zersetzungsproducten der Blausäure. — Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs, falls man eisenfreies KCy angewandt, in dem vom In befreiten Filtrat das Eisen noch bestimmt werden kann, nachdem man die Cyanverbindung durch Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure zerstört. In diesem Falle ist natürlich ein vorhergehendes Wägen der beiden Oxyde überflüssig.

Belegversuche:

I. 0,3146 Grm. InO wurden nebst einer nicht gewogenen Quantität Eisenhydroxyd in Schwefelsäure gelöst und nach der beschriebenen Methode behandelt. Gefundenes InO 0,3141 Grm., Verlust 0,0005 Grm. = 0,16 pC. des angewandten Oxyds.

II. 0,2548 Grm. InO gaben bei gleicher Behandlung wie in I 0,2538 Grm. InO. Verlust 0,0010 Grm. = 0,39 pC. des angewandten Oxyds.

Bei jedem Versuche wurde das schliefslich erhaltene InO durch Lösen in HCl und Versetzen mit KCyS auf Eisen geprüft. Es trat erst nach einiger Zeit ein fast unmerklicher Stich ins Röthliche ein, welcher, bei der eminenten Empfindlichkeit dieser Reaction, unwägbare Spuren von Eisen verräth. — Ferner konnte in dem erhaltenen Oxyd durch die Spectralprobe ein Rückhalt von Alkali nicht nachgewiesen werden.

Schliefslich sei erwähnt, dafs eine gute Sorte von in Stangen gegossenem KCy (zwar meist eisenhaltig) für diese Scheidungsmethode anzuwenden ist. Doch ist nicht jedes Fabrikat dazu brauchbar, da es deren giebt, welche mit reinen Eisenlösungen einen Niederschlag geben, der im Ueberschusse nicht vollständig löslich ist. Vor dem Gebrauche mufs man sich natürlich versichern, dafs dieser Bedingung entsprochen ist.

Schliefslich seien noch einige Erfahrungen mitgetheilt, welche sich auf die Anwendung dieser Methode zur Reindarstellung des Indiums beziehen.

Es empfiehlt sich jedenfalls, dieselbe nur zur schliefslichen Reinigung von Indium zu benutzen, welches durch eine der mitgetheilten Methoden bereits vom gröfsten Theile seines Eisengehaltes befreit worden ist. Anderen Falles begegnet man Schwierigkeiten, sobald man mit gröfseren Quantitäten arbeitet. — Versetzt man dagegen eine *schwefelsaure* Indiumlösung, welche nur wenig Eisen enthält, mit Cyan-

kalium, so erhält man bei gröfseren Mengen einen starken weifsen, sehr voluminösen Niederschlag, welchen ein Ueberschufs des Reagens zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Die Lösung wird nun ganz wie bei der analytischen Scheidung behandelt; durch Kochen nach starker Verdünnung erhält man das Indiumhydroxyd chemisch-rein. — Nicht selten kommt es aber beim Arbeiten mit gröfseren Mengen vor, dafs der durch Cyankalium entstandene Niederschlag sich im Ueberschufs des Fällungsmittels durchaus nicht lösen läfst, was wahrscheinlich in mangelhafter Beschaffenheit des letzteren seinen Grund hat. Diefs bietet jedoch kein Hindernifs; man braucht nur nach Zusatz von viel Wasser die Lösung mit dem Niederschlage zu kochen, um wiederum ein chemisch-reines Indiumhydroxyd zu erhalten, während die letzten Reste des Eisens als gelbes Blutlaugensalz in Lösung gehen.

Diese Untersuchungen wurden im Universitätslaboratorium zu Göttingen ausgeführt.

Ueber die Einwirkung des electrischen Funkens auf das Sumpfgas;

von *M. Berthelot* *).

Ich habe vor acht Jahren die Bildung von Acetylen aus Sumpfgas, wenn durch dieses electrische Funken hindurchschlagen, beobachtet, und ich habe erkannt, dafs diese Bildung bei allen Gasen und Dämpfen organischer Verbindungen statt hat. Neuere Versuche haben mich veranlafst, diese

*) Compt. rend. LXVII, 1188.

Untersuchung wieder aufzunehmen; und ich bin zu verschiedenen Resultaten gekommen, welche unter dem Gesichtspunkte der chemischen Mechanik ein gewisses Interesse bieten.

Läfst man einen Strom starker electrischer Funken durch reines Sumpfgas hindurchgehen, so scheidet sich Kohle aus und das Volum des Gases vergröfsert sich rasch. Bei einem Versuche mit 100 Cubikcentimetern betrug das Volum nach Verlauf von 2 Minuten 127, nach Verlauf von 10 Minuten 154 Cubikcentimeter, u. s. w. Aber es bedarf einiger Stunden, um das Sumpfgas vollständig zu zersetzen; dafs es vollständig zersetzt werden kann, läfst sich übrigens — nach der Absorption des Acetylens und der Spuren von condensirten Dämpfen, welche dem Wasserstoff beigemischt bleiben — nachweisen.

Nach den gewöhnlich angenommenen Theorieen sollte das Volum des Sumpfgases sich verdoppeln, da es zu Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt werde:

$$C_2H_4 = C_2 + 2\,H_2.$$

Der Versuch stimmt mit diesen Theorieen nicht überein, denn 100 Volume Sumpfgas gaben, in zwei übereinstimmenden Versuchen, nur 181 Volume. Diese Zahl stimmt mit den 1860 von Buff und Hofmann erhaltenen Resultaten überein; aber sie beruht nicht auf einer unvollständigen Zersetzung des Sumpfgases, wie es zu vermuthen zu einer Zeit natürlich war, wo die Chemiker die Bildung des Acetylens noch nicht kannten.

Das Acetylen findet sich nämlich in überraschend grofser Menge in den bei dieser Umwandlung des Sumpfgases erhaltenen Gasen; es beträgt 13,5 bis 14 pC. derselben, welche Menge eine sehr viel gröfsere ist, als die bei Reactionen bei sehr hohen Temperaturen sich bildende. Wenn man indessen den Durchgang der electrischen Funken noch einige Stunden hindurch andauern läfst, so scheidet sich keine bemerkliche

Menge Kohle mehr ab und der Gehalt an Acetylen erleidet nur eine unbedeutende (0,5 pC. betragende) Verminderung. Diese Zahlen zeigen an, dafs die Hälfte des Sumpfgases durch die Einwirkung des Funkens zu Acetylen umgewandelt wird:

$$2\,C_2H_4 = C_4H_2 + 3\,H_2.$$

Die Menge des Acetylens kann noch vergrößert werden. Die Menge des im Anfange des Versuches gebildeten Acetylens entspricht nämlich einer fast vollständigen Umwandlung des Sumpfgases; aber das Verhältnifs des umgewandelten Gases zu dem hervorgebrachten Acetylen nimmt fortwährend ab, wegen der Anwesenheit des bereits gebildeten Acetylens. Unterbricht man also den Versuch nach einigen Augenblicken, um das Acetylen absorbiren zu lassen *), so mufs man die Einwirkung von Neuem und weiter vor sich gehen lassen können. Indem ich in dieser Art verfuhr, gelang es mir auch wirklich, aus 100 Volumen Sumpfgas bis zu 39 Volumen Acetylen zu erhalten, was einer Umwandlung von $^4/_5$ des Sumpfgases zu Acetylen entspricht.

Gestützt auf dieses Resultat kann man die Darstellung des Acetylens mit größerer Leichtigkeit ausführen, als nach den bis jetzt bekannten Verfahren. Es wird nämlich genügen, langsam Sumpfgas, mittelst zweier wechselsweise wirkender Gasometer, durch eine enge Röhre streichen zu lassen, durch welche ein Funkenstrom hindurchgeht; man wird das Gas nach einander durch ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür und dann durch Schwefelsäure hindurchleiten, um es zu reinigen. Man kann auch, und noch einfacher, langsam einen Strom von Leuchtgas durch eine enge Röhre gehen lassen, welche von einem Funkenstrom durchzogen wird; dieses Verfahren ist unter allen mir zur Dar-

*) Mit der Vorsicht, die Gase von dem Gehalt an Ammoniak und Wasserdampf zu befreien, welcher durch das Kupferchlorür-haltige Reagens hineingebracht wird.

stellung des Acetylens bekannten dasjenige, welches am Raschesten zum Ziele führt.

Kommen wir auf den erstbesprochenen Versuch zurück. Die Umwandlung des Sumpfgases zu Acetylen erklärt nicht direct, weshalb das Volum des Gases bei der Einwirkung der electrischen Funken nicht sich verdoppelt. Es entspricht nämlich der Bildung des Acetylens eben so wohl wie der Ausscheidung des Kohlenstoffs eine Verdoppelung des Volumes, da das Acetylen ein dem seinigen gleiches Volum Wasserstoff in sich enthält. Aber das Acetylen besitzt eine ganz besondere Eigenschaft, welche die Contraction erklärt; es wandelt sich bei Einwirkung der Wärme zu condensirten Kohlenwasserstoffen um. Es ist aber leicht, die Anwesenheit des Triacetylens oder Benzins in Dampfform in den gasförmigen Einwirkungsproducten nachzuweisen; man braucht dieselben nur mit rauchender Salpetersäure zu schütteln. Auch die an den Wandungen der Glasröhre, in welcher das Sumpfgas dem Versuch unterworfen wird, sich ausscheidende kohlige Substanz enthält theerartige condensirte Kohlenwasserstoffe. In Folge dieser Condensationen bleibt ein Theil des Wasserstoffs in den schweren Dämpfen oder den nicht flüchtigen Verbindungen gebunden, was das Volum des freien Wasserstoffes um eben so viel kleiner sein läfst. Auf Grund der weiter oben gefundenen Zahlen und unter Annahme, dafs die condensirten Kohlenwasserstoffe einfache Polymere des Acetylens, $(C_4H_2)_n$, seien, findet man, dafs bei länger fortgesetzter Einwirkung der Funken die Hälfte des Sumpfgases sich zu Acetylen umwandelt, $^3/_8$ zu condensirten Kohlenwasserstoffen und nur $^1/_8$ zu Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese Resultate würden also dafür sprechen, die Einwirkung des electrischen Funkens als der der Hitze ähnlich zu betrachten; eine augenblickliche erste Einwirkung läfst Acetylen entstehen, aber ein Theil dieses Acetylens con-

densirt sich bei etwas länger andauernder Einwirkung. Dieser letztere Einfluſs macht sich nur für die Bedingungen des Entstehungszustandes geltend; denn das Gemische von Acetylen mit angemessen überschüssigem Wasserstoff widersteht der Einwirkung der electrischen Funken, wie sogleich besprochen werden soll. Die Einwirkung des electrischen Funkens unterscheidet sich hierdurch von der Einwirkung, welche die Wärme, für sich und allein, unter den gewöhnlichen Umständen ausübt. Man braucht nämlich nur das nach der Einwirkung der electrischen Funken zuletzt erhaltene Gas in einer gekrümmten Glasröhre bis zum Dunkelrothglühen zu erhitzen, um fast die ganze Menge des darin enthaltenen Acetylens zum Verschwinden zu bringen. Der gröfsere Theil wandelt sich zu condensirten Kohlenwasserstoffen um, während ein kleiner Theil sich mit freiem Wasserstoff zur Bildung von Aethylen vereinigt.

Dieser Versuch stellt somit eine gewisse Verschiedenartigkeit zwischen der Einwirkung des electrischen Funkens und der der Hitze fest, ohne Zweifel beruhend auf den grofsen Verschiedenheiten, welche bezüglich der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, bei welcher die letztere statt hat, unter den Umständen, unter welchen ich operirte, bestehen.

Bei länger andauernder Einwirkung von Rothglühhitze wird in der That das Acetylen, selbst bei Anwesenheit eines sehr grofsen Ueberschusses von Wasserstoff, fast vollständig condensirt. Der electrische Funken hingegen wirkt auf das Acetylen nur dann ein, wenn es rein oder mit weniger als dem Sechsfachen seines Volumes an Wasserstoff gemischt ist. Ist mehr Wasserstoff anwesend, so bleibt die Einwirkung des Funkens fast unmerklich; sie veranlafst weder Ausscheidung von Kohle noch eine wahrnehmbare Verminderung des Volumes des Acetylens. Aber wenn man den Funken auf seinem Wege

durch das Gas mittelst eines zwischengebrachten starren Körpers, z. B. eines Glasstabes, rasch abkühlt, so kann man etwas Kohle zum Vorschein kommen lassen; es beruht diefs dann ohne Zweifel auf der Verdichtung des Kohlenstoffdampfes, welcher durch das Durchschlagen des Funkens gebildet wurde und ausgeschieden wird, bevor er Zeit hat, sich wieder mit dem Wasserstoff zu verbinden. Diese Erscheinung ist analog den von H. Sainte-Claire Deville gemachten Beobachtungen über die Zersetzungen des Wasserdampfes und der Chlorwasserstoffsäure.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs zwischen dem Acetylen, dem Wasserstoff und dem Kohlenstoffdampf längs der Bahn des Funkens ein Gleichgewicht besteht. Dieses Gleichgewicht war vorauszusehen, da das Acetylen sich aus Kohlenstoff und Wasserstoff unter dem Einflusse des electrischen Bogens bildet, und andererseits das reine Acetylen bei Einwirkung der electrischen Funken zu Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt zu werden beginnt.

Kommen die anderen Kohlenwasserstoffe auch für dieses Gleichgewicht in Betracht, oder gilt es speciell für das Acetylen? Ich glaube hierauf antworten zu können, dafs die anderen Kohlenwasserstoffe hierfür nicht in Betracht kommen, aufser vielleicht die Polymeren des Acetylens. Das Sumpfgas und das ölbildende Gas selbst zersetzen sich bei der Einwirkung des electrischen Funkens vollständig, unter schliefslicher Hervorbringung desselben Gasgemisches aus 1 Vol. Acetylen und 6 Vol. Wasserstoff, auf welches der Funken nicht mehr einwirkt. Aufserdem scheinen die anderen Kohlenwasserstoffe, die aufser dem Acetylen zugegen sein könnten, schon weit unterhalb der Temperatur zersetzt zu sein, bei welcher der Kohlenstoffdampf, der Wasserstoff und das Acetylen ins Gleichgewicht kommen. Mischt man das Sumpfgas mit seinem 2-, 4-, 9fachen Volume Wasser-

stoffgas, so wird es, ungeachtet der Anwesenheit des Wasserstoffgases, immer durch den electrischen Funken zersetzt, unter Ausscheidung von Kohle, und das Volum des nach gänzlicher Zersetzung gebildeten Acetylens übersteigt nicht zwei Drittel von der Acetylenmenge, welche einer vollständigen Umwandlung entspräche. Ein anderer Beweis für diese schon vorher erfolgende Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch die Hitze ergiebt sich aus den Eigenschaften des durch den electrischen Funken ausgeschiedenen Kohlenstoffs, wie ich nächstens zeigen werde, wenn ich die seit einem Jahre von mir verfolgten Untersuchungen über die verschiedenen Varietäten des Kohlenstoffs veröffentliche.

Das Gleichgewicht zwischen dem Kohlenstoff, dem Wasserstoff und dem Acetylen scheint sich somit nur in der Bahn des Funkens und unter der Bedingung, dafs der Kohlenstoff Dampfzustand angenommen habe, herzustellen. Begreiflicher Weise kann sich Nichts Aehnliches zeigen, wenn man die Wärme allein einwirken läfst, wenigstens innerhalb des Intervalls der Temperaturen, welche wir jetzt den erhitzten Körpern mitzutheilen wissen und die von der Verflüchtigungstemperatur des Kohlenstoffs sehr weit entfernt sind. Ich habe festgestellt, dafs unter diesen verschiedenen Umständen die Kohlenwasserstoffe sich nach einer regelmäfsigen Progression molecularer Condensationen zersetzen, nach einer Progression, deren letztes Glied den Kohlenstoff repräsentirt. Es stellen sich noch temporäre Gleichgewichtszustände zwischen jedem dieser Kohlenwasserstoffe und seinen Umwandlungsproducten her, wie ich in zahlreichen Beispielen durch meine Versuche über das Acetylen, das Aethylen, das Styrolen, das Naphtalin, das Anthracen und die anderen bei hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen habe. Aber der Kohlenstoff selbst nimmt niemals an der Herstellung dieser Gleichgewichtszustände Antheil. Dafür,

dafs er daran Antheil nehme, mufs er in den Dampfzustand übergeführt sein, wie er diefs auch wirklich unter dem Einflusse der Electricität und vermuthlich auch bei der Verbrennung ist. Ich sage bei der Verbrennung, weil die Spectralanalyse die Anwesenheit des Kohlenstoffs im Dampfzustand in der Flamme beweist, während meine Versuche über die unvollständige Verbrennung nachweisen, dafs hier Acetylen existirt : der Kohlenstoffdampf, der Wasserstoff und das Acetylen scheinen also bei dem Acte der Verbrennung zusammen zu existiren, wie bei dem Acte der electrischen Entladung.

Ueber die Milchsäure aus β-Jodpropionsäure; von *N. Socoloff.*

Seit einiger Zeit beschäftige ich mich mit der Untersuchung der aus der s. g. β-Jodpropionsäure durch Einwirkung von Silberoxyd sich bildenden Milchsäure. Obgleich die von mir bis jetzt erhaltenen Resultate eine bestimmte Entscheidung der mich dabei interessirenden Fragen im Wesentlichen auch gestatten, so hatte ich es doch für besser gehalten, meine Untersuchungen erst nach einer bestimmteren Entscheidung auch der untergeordneten Fragen der Aufgabe und zwar erst dann, wenn es mir gelingen sollte, durch den directen Versuch einige Schlufsfolgerungen, welche zur Hauptfrage in enger Beziehung stehen und auf Grund von meiner Meinung nach strengen Analogieen von mir gemacht worden sind, positiv zu beweisen, zu veröffentlichen. Durch die in der letzten Zeit publicirten Arbeiten von Wichelhaus, Richter und besonders von Wislicenus, sehe ich mich

indefs veranlafst, die von mir erhaltenen Resultate jetzt mitzutheilen.

Zur leichteren Beurtheilung halte ich es für passend, ganz kurz die Geschichte der zu prüfenden Frage ins Gedächtnifs zurückzurufen.

Bei der Einwirkung von Jodphosphor auf freie Glycerinsäure hat Beilstein*) eine Säure erhalten, welche er, der Elementarzusammensetzung nach, für Jodpropionsäure angenommen hat; bei der Einwirkung von Basen auf diese Säure erwartete er, analog der allgemeinen Reaction auf die Haloïdsubstitutionsproducte der Säuren, Milchsäure zu erhalten; indefs brachten ihn einige vorläufige Versuche zu der Schlufsfolgerung, dafs sich hierbei eine neue, der Milchsäure *isomere*, aber von dieser durchaus verschiedene Säure bildet. Bei ausführlicherem und gründlicherem Studium der Einwirkung des Silberoxyds auf Jodpropionsäure fand Beilstein**), dafs die sich bei dieser Reaction bildende Säure wirklich durchaus verschieden von der Milchsäure, aber nicht isomer mit ihr sei, sondern dafs ihre Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ***) ausgedrückt werde; die Hauptreaction dieser Säure ist die, dafs sie beim Erhitzen ihres Blei- oder Silbersalzes in Wasser und Acrylsäure zerfällt; in Folge dessen gab Beilstein ihr den Namen *Hydracrylsäure*. Wegen der verhältnifsmäfsig schweren Reduction der Beilstein'schen Jodpropionsäure durch Jodwasserstoff, hält Kekulé †) diese zwar auch für ein *Jodsubstitutionsproduct* der Propionsäure, aber für ein anomales Product, welches sich von dem normalen wahrschein-

*) Diese Annalen CXX, 226.

**) Daselbst CXXII, 366.

***) C = 12, H = 1, O = 16.

†) Diese Annalen CXXXI, 235.

lich dadurch unterscheidet, dafs das Jod an einem weniger zugänglichen Platz sich befindet. Moldenhauer *) hat gezeigt, dafs diese β-Jodpropionsäure sich aus der Glycerinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoff bildet, und er hält dieselbe, eben so wie Kekulé, auch für ein anomales Substitutionsproduct der Propionsäure; er hat auch gefunden, dafs die Hydracrylsäure ein Zwischenproduct der β-Jodpropionsäure und der Milchsäure ist, dafs nämlich bei längerer und energischerer Einwirkung von Basen sowohl die β-Jodpropionsäure als auch die Hydracrylsäure in Milchsäure übergehen, welche mit Blei ein zweibasisches Salz, dem Anscheine nach identisch mit demjenigen, welches er aus *gewöhnlicher* Milchsäure erhalten hat, giebt. Wichelhaus **), der sich der Ansicht von Kekulé über die Jodpropionsäure anschliefst, glaubte Anfangs, die aus ihr von Moldenhauer erhaltene Milchsäure sei, aller Wahrscheinlichkeit nach, *Paramilchsäure;* durch seine zweite Untersuchung ***) hält er es für positiv bewiesen. Richter †) hatte auch erwartet, aus der β-Jodpropionsäure Paramilchsäure zu erhalten; indefs haben die von ihm gemachten Beobachtungen und Analysen gezeigt, dafs seine Erwartung sich nicht gerechtfertigt hat. Schliefslich ist Wislicenus ††) zu der unzweifelhaften Ueberzeugung gekommen, dafs sich hierbei eine Milchsäure bildet, und dafs die Hydracrylsäure von Beilstein wahrscheinlich gar nicht existirt.

Bei der Berücksichtigung:

1) dafs die Beilstein'sche Jodpropionsäure unzweifel-

*) Diese Annalen CXXXI, 323.

**) Daselbst CXLIII, 1.

***) Daselbst CXLIV, 354.

†) Zeitschrift f. Chemie, neue Folge, IV, 449.

††) Daselbst, neue Folge, IV, 683.

haft verschieden von der normalen, wenn gleich auch noch nicht erhaltenen Jodpropionsäure ist; 2) dafs die Hydracrylsäure die Eigenschaft besitzt, durch Aufnahme der Elemente des Wassers eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure zu geben, der folgenden Gleichung entsprechend:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\,(C_3H_6O_3);$$

3) dafs die Hydracrylsäure leicht in Wasser und Acrylsäure zerfällt, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = 4\,(C_3H_4O_2) + 3\,H_2O,$$

hielt ich es für im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs auch die Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure, welche sich aus der β-Jodpropionsäure und der Hydracrylsäure bildet, beim Erhitzen die Elemente des Wassers in Form von Wasser verlieren und Acrylsäure liefere, also sowohl von der gewöhnlichen, wie auch von der Paramilchsäure verschieden sein müfste.

Aus den uns schon bekannten Untersuchungen mufs man, meiner Meinung nach, in der That annehmen, dafs beide Milchsäuren entweder gar nicht oder doch wenigstens sehr schwer Acrylsäure liefern. So hat Favre *) bei der trockenen Destillation des milchsauren Kalks keine Bildung von Acrylsäure bemerkt. Moldenhauer **) sagt, dafs er bei seinen Untersuchungen, welche zur Nachweisung der Bildung von Acrylsäure angestellt waren, sowohl bei der trockenen Destillation der freien Milchsäure, als auch ihres Bleisalzes keine Acrylsäure erhalten konnte. Frankland und Duppa ***) erhielten bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf den Milchsäureäther keine Acrylsäure.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XI, 80.

**) Diese Annalen CXXXI, 335.

***) Daselbst CXXXVI, 17.

Nur Claus *) glaubt, bei der trockenen Destillation des milchsauren Kalks, zusammen mit anderen Producten, auch Acrylsäure erhalten zu haben; indefs sagt er selbst, dafs das (aus 2 Pfund des milchsauren Salzes) von ihm erhaltene Bleisalz die characteristische Form des acrylsauren Blei's nicht gezeigt hat; aufserdem hat er auch nur eine Baryum-Bestimmung des Barytsalzes gemacht und sogar eines nicht krystallisirten, sondern amorphen Salzes. Ebenso ist auch die Bildung der Acrylsäure aus Paramilchsäure unwahrscheinlich oder doch jedenfalls schwierig, denn Strecker **) hat ja gezeigt, dafs die Paramilchsäure leicht, beim Erhitzen auf 130 bis 140°, in gewöhnliche Milchsäure übergeht; also beim weiteren Erhitzen müfste sie dieselben Producte liefern, wie die gewöhnliche Milchsäure.

Meine Voraussetzung hat sich durch den Versuch vollkommen bestätigt. Die bei der Einwirkung von Silberoxyd auf eine wässerige Lösung der sogenannten β-Jodpropionsäure sich bildende, die Zusammensetzung der Milchsäure besitzende Säure, ist *durchaus verschieden* von diesen.

Die β-Jodpropionsäure habe ich ganz ähnlich, wie Beilstein und Moldenhauer, dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt; die beinahe farblosen Krystalle wurden wieder in Wasser aufgelöst und die Auflösung einige Zeit mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd gekocht. Aus dem vom gebildeten Jodsilber getrennten Filtrat wurde der Silberüberschufs durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure getrennt und die erhaltene, ganz klare saure Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Zink behandelt; obgleich zur Sättigung ein grofser Ueberschufs dieses Salzes angewandt wurde, so behielt die Flüssigkeit doch eine deutlich saure

*) Diese Annalen CXXXVI, 288.

**) Daselbst CV, 363.

Reaction, ja selbst nach anhaltendem Erwärmen mit dem kohlensauren Salz; aus diesem Grunde wurde sie mit Zinkoxyd, welches mit Wasser angerieben war, behandelt und die filtrirte Lösung, welche immer noch eine saure Reaction hatte, stark eingedampft; beim Erkalten derselben hatte sich eine geringe Menge von nadelförmigen Krystallen, im dicken Syrup schwimmend, gebildet; der Syrup wurde ganz allmälig fest. Dem Anscheine nach hatten sich zwei Salze gebildet, deren Trennung aus der wässerigen Lösung nicht gelang; daher wurde die trockene Substanz in heifsem Wasser aufgelöst, von einer geringen Menge während des Abdampfens gebildeter amorpher Flocken abfiltrirt und mit ungefähr einem doppelten Volumen von warmem starkem Weingeist versetzt. Nach einigen Minuten fingen sehr dünne nadelförmige Krystalle an sich auszuscheiden; dieselben wurden am folgenden Tage auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Weingeist ausgewaschen und getrocknet; es wurde eine sehr lockere leichte Substanz mit starkem Seidenglanz erhalten. Das Filtrat von den Krystallen gab beim Verdunsten ein ganz amorphes Salz, aber nur in dem Falle, wenn es gelungen war, die ursprüngliche Lösung mit Weingeist gut zu fällen; denn einerseits scheint es, dafs der Niederschlag sich ein wenig in einer grofsen Menge Weingeist löst, andererseits, wenn weniger Weingeist zur Fällung angewandt wurde, so gab das Filtrat von den Krystallen beim Verdunsten einen Syrup, aus welchem allmälig Krystalle sich ausschieden. Er wurde wieder im Wasser aufgelöst und im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen; nach einiger Zeit schieden sich einige grofse und lange nadelförmige Krystalle aus, die Hauptmasse trocknete aber zu einem durchsichtigen, ganz amorphen Salz ein. Durch Behandeln mit geringen Mengen von Wasser und raschem Abgiefsen desselben gelang es ziemlich leicht, das amorphe Salz von den Krystallen so weit

ziemlich vollkommen zu trennen, dafs beim Verdunsten der Lösung, ja selbst beim langen Stehen über Schwefelsäure, keine Krystallausscheidung eines anderen Salzes zu bemerken war.

Die auf diese und die andere Weise getrennten Krystalle sind unzweifelhaft nichts anderes, als das Zinksalz der Hydracrylsäure; welches sich dadurch gebildet hat, dafs die Lösung von Jodpropionsäure nicht lange genug mit Silberoxyd gekocht war. Das Kochen habe ich mit Absicht nicht lange angehalten, denn ich befürchtete, sonst Oxydationsproducte der bei normaler Reaction sich bildenden Substanz zu erhalten. Wahrscheinlich wird Beilstein ein ähnliches Salzgemenge, wie es sich bei mir gebildet hat, wenigstens doch zuweilen erhalten haben; denn er beschreibt die freie Hydracrylsäure als Syrup, in welchem dünne nadelförmige Krystalle schwimmen, und von ihrem Bleisalz sagt er, dafs es zuweilen theils in Krystallen, theils in Syrupform erhalten wurde. Er wird wahrscheinlich blofs das krystallisirte Salz analysirt haben, und das amorphe Salz, welches er auch für das derselben Hydracrylsäure angenommen haben wird, keiner weiteren Untersuchungen unterworfen haben.

Das von mir erhaltene amorphe Zinksalz wurde, da es schwierig zur Analyse rein darzustellen war, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und ein Theil der auf diese Weise abgeschiedenen Säure mit Kalkmilch gesättigt, der Kalküberschufs mittelst Kohlensäure entfernt und die Lösung des Kalksalzes stark eingedampft. Beim Stehen an der Luft gab sie ein völlig amorphes Salz, welches sich erst nach einigen Tagen in eine dichte krystallinische Masse, bestehend aus langen, sehr dünnen nadelförmigen Krystallen, welche alle von einem Centrum ausgingen, verwandelte. Dieses Salz wurde vielemal in kaltem Wasser, in welchem es sich leicht löst, aufgelöst und jedesmal ohne zu Erwärmen verdunstet;

zuletzt krystallisirte es in prachtvoll ausgebildeten grofsen Krystallen, welche ich sogar bei der geringen Menge des zu meiner Verfügung gestandenen Salzes zuweilen von zwei, ja selbst auch mehr Centimeter Länge erhalten habe. Die ersten Quantitäten des sich ausscheidenden Salzes sind völlig farblos und rein, dagegen sind die Mutterlaugen, obwohl sie bis zum *letzten Tropfen* dieselben grofsen Krystalle gaben, immer mehr und mehr gelb gefärbt. Wegen der sehr leichten Löslichkeit, selbst in kaltem Wasser, ist die Reinigung dieses Salzes, wenigstens kleiner Mengen desselben, durch Krystallisation aus einer wässerigen Lösung schwierig. Man erreicht aber diesen Zweck ausgezeichnet auf folgende Weise : Das trockene Salz löst sich nicht in Alkohol, aus seinen Auflösungen in Wasser fällt es aber nur dann auf Zusatz von starkem Weingeist nieder, wenn die Auflösung stark concentrirt ist, und auch in diesem Falle nur allmälig; daher wird zum Zweck der Reinigung die Mutterlauge mit 2 bis 3 Volumen starkem Weingeist in der Kälte versetzt, die Flüssigkeit von dem plötzlich entstehenden amorphen Niederschlag, welcher sehr rasch sich in eine häutige Masse (wahrscheinlich ein basisches Salz der Acrylsäure) zusammenhäuft, abfiltrirt und stehen gelassen. Beim Stehen scheiden sich mehr oder weniger rasch, aber immer ziemlich langsam grofse prismatische Krystalle von derselben Form, wie die aus der wässerigen Lösung entstehenden, aus; aber sie enthielten immer einen in der Längsrichtung des Prisma durchgehenden leeren Raum, und waren also mit Mutterlauge, welche aus ihnen nicht zu entfernen war, gefüllt. Um das Salz zu reinigen ist es daher nothwendig, die alkoholische Lösung stark umzurühren, wobei sich kleine harte Krystalle, welche keine Mutterlauge enthalten, viel rascher, als beim ruhigen Stehen, aber immer langsam und allmälig aus-

scheiden; sie werden auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Krystalle dieses Kalksalzes gehören dem Anscheine nach zum rhombischen System und zeigen eine Combination des verticalen Prisma's mit zwei Paaren verticaler Endflächen und mit dem horizontalen Prisma. Die von mir bis jetzt erhaltenen Krystalle, wenngleich auch sehr gut ausgebildet, spiegeln aber nicht gut; ich hoffe indefs, dafs ich im Stande sein werde, eine genaue krystallographische Bestimmung zu machen, sobald ich verhältnifsmäfsig gröfsere Mengen des Salzes, als bisher, dargestellt haben werde.

Diese Krystalle erleiden an der Luft keine Veränderung. Im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren sie sehr langsam aber vollständig das Krystallisationswasser; der Verlust desselben findet im Vacuum über Schwefelsäure viel rascher statt. Beim Erwärmen backt sich das Salz ungefähr bei 50° zusammen, bei höherer Temperatur schmilzt es, und verliert bei Temperaturen, welche viel niedriger als 100° liegen, das ganze Krystallisationswasser; die Wasserabgabe beginnt bei 30° bis 40°, findet hier aber nur sehr langsam statt. Ein Salz, welches bei dieser Temperatur ziemlich viel Wasser schon abgegeben hat, backt sich nicht mehr zusammen und schmilzt auch nicht bei 50°, und ein vollkommen getrocknetes Salz verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 140°; zwischen 140° und 145° schmilzt es, beim weiteren Erhitzen schwillt es auf und zersetzt sich, indem es hauptsächlich blofs Wasser verliert; diese Wasserabgabe geht bei 190° rascher vor sich, aber das Salz färbt sich stark gelb und erleidet dabei, wenn gleich auch nur einen sehr geringen, aber doch einen beständigen Gewichtsverlust. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Salz vollkommen, rufst stark und giebt beim Glühen eine mit schwer verbrennbarer Kohle gemischte Asche.

Eine schwache Auflösung des wasserhaltigen Salzes zersetzt sich selbst beim Erhitzen bis zum Kochen nicht; beim Verdunsten, ohne zu erwärmen, giebt selbst die gekochte Lösung grofse wasserhaltige Krystalle. Verdampft man aber die Auflösung bis zur Syrupconsistenz in einem Wasserbade, so bleibt sie beim Erkalten amorph und krystallisirt nur ganz allmälig. Das amorphe und das ausgetrocknete Salz lösen sich sehr leicht in Wasser, aber beim Verdunsten, selbst ohne zu Erwärmen, geben sie Anfangs immer das amorphe Salz. Dieses wird wahrscheinlich das wasserfreie Salz sein, welches nur bei längerer Berührung mit Wasser bei niedrigeren Temperaturen im Stande ist, Krystallwasser aufzunehmen.

Das wasserhaltige Salz bewahrt sich bei mir schon seit zwei Jahren ohne Veränderung auf; das einige Monate über Schwefelsäure stehen gelassene getrocknete Salz hat zwar keinen Gewichtsverlust erlitten, aber die Eigenschaft erlangt, bei 100° wieder Wasser zu verlieren oder doch wenigstens einen Gewichtsverlust zu erleiden. Ich hatte noch nicht die Zeit, diese Erscheinung zu studiren; ich halte es indefs für wahrscheinlich, dafs dabei das wasserfreie Salz, ohne Aenderung der procentischen Zusammensetzung, in ein wasserhaltiges Salz der Acrylsäure übergegangen ist.

Das wasserfreie Salz zieht sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an; beim Pulverisiren backte es sich zu einer dichten festen Masse zusammen.

Die Zusammensetzung des Kalksalzes wurde durch folgende Analysen bestimmt:

1. 0,3298 Grm. des mit Weingeist gefällten und bei 100° ausgetrockneten Salzes gaben nach dem Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,4000 Kohlensäure und 0,1370 Wasser.
2. 0,3947 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und bei 100° ausgetrockneten Salzes gaben nach der Verbrennung

mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,4759 Kohlensäure und 0,1652 Wasser.

3. 0,3561 Grm. des mit Weingeist gefällten und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim Erwärmen zunächst bis 40°, später höher und zuletzt bis 100° 0,0506 Wasser. Bei 145° schmolz das Salz zusammen, und nach und nach bis 190° erwärmt erlitt es einen Gewichtsverlust von ungefähr 0,0523 Grm. Nach dem Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure hinterblieben 0,1905 Grm. schwefelsaurer Kalk.

4. 0,5644 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim Erwärmen Anfangs bis 30° und später bis 50° 0,0798 Wasser. Bei 145° backte sich das Salz sehr stark zusammen, und allmälig bis 190° erwärmt verlor es noch ungefähr 0,0806 Grm. an Gewicht. Nach dem Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure hinterblieben 0,3009 Grm. schwefelsaurer Kalk.

5. 0,545 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim Trocknen bei 60° 0,077 Wasser. Nach dem Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure hinterblieben 0,291 Grm. schwefelsaurer Kalk.

6. 1,448 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0,205 Wasser.

7. 0,5465 Grm. des aus der wässerigen Lösung erhaltenen und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren bei 65° 0,0775 Wasser.

8. 0,5264 Grm. des mit Weingeist gefällten und an der Luft ausgetrockneten Salzes verloren beim allmäligen Erwärmen bis 100° 0,0746 Wasser.

Demnach enthält das ausgetrocknete Salz in Procenten:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	33,08	32,88	—	—	—
Wasserstoff	4,62	4,65	—	—	—
Calcium	—	—	18,34	18,26	18,29.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_3H_5CaO_3$, wie es die folgende Vergleichung der nach ihr berechneten procentischen Zusammensetzung mit dem Durchschnittsresultat der Analysen zeigt:

		berechnet	gefunden
C_6	36	33,03	32,98
H_5	5	4,59	4,64
Ca	20	18,35	18,30
O_8	48	44,04	—
	109	100,01	

Beim Trocknen verlor das Salz folgende procentische Wassermengen :

3.	4.	5.	6.	7.	8.
14,21	14,14	14,13	14,16	14,18	14,17

Demnach enthalten die Krystalle des wasserhaltigen Salzes 1 Molecul Krystallisationswasser, wie es die folgende Vergleichung der nach der Formel berechneten mit dem Durchschnittsresultat der in Wirklichkeit gefundenen procentischen Wassermengen zeigt :

	berechnet		gefunden
$C_3H_5CaO_3$	109	85,83	—
H_2O	18	14,17	14,17
	127	100,00	

Zur Darstellung des *Barytsalzes* wurde die aus dem amorphen Zinksalz erhaltene Säure mit Barytwasser gesättigt; nach dem Behandeln mit Kohlensäure und starkem Eindampfen auf dem Wasserbade lieferte die so erhaltene Lösung beim Erkalten ein amorphes Salz, welches ebenso wie das Kalksalz nach einigen Tagen in eine dichte krystallinische Masse, welche dem Anscheine nach dem entsprechenden Kalksalz ganz ähnlich war und sich ebenfalls sehr leicht in kaltem Wasser löste, verwandelte. Bis jetzt ist es mir, ungeachtet der vielen von mir angestellten Versuche, nicht gelungen, dieses Barytsalz in einem andern, zur Reindarstellung und zur Analyse geeigneteren Zustande zu erhalten; so scheiden sich z. B. aus der concentrirten wässerigen Lösung beim Zusammenmischen derselben mit starkem Weingeist amorphe Flocken aus, welche am Boden des Gefäfses als eine dicke Flüssigkeit sich ansammeln; beim Zusatz von Aether zur

weingeistigen Lösung fallen neue Mengen von Salz ebenfalls in amorphem Zustande nieder; nach dem Verdunsten des Aethers und des Alkohols trocknet die wässerige Lösung zu einer ganz amorphen Masse ein, welche lange nicht krystallisirt.

Zur Darstellung des *Bleisalzes* wurden ganz reine grofse Krystalle des Kalksalzes in kaltem Wasser aufgelöst, mit einem geringen Ueberschufs von Oxalsäure zersetzt und die abfiltrirte saure Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Blei behandelt. Die erhaltene Lösung, welche eine, selbst durch einen grofsen Ueberschufs des kohlensauren Salzes nicht zu entfernende stark saure Reaction hatte, giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure, sowohl im Vacuum, wie auch unter gewöhnlichem Druck, ein ganz amorphes Salz. Das mehrmals in Wasser aufgelöste und ohne jede Erwärmung verdunstete Salz schied sich beständig in amorphem Zustande aus. Erst nach mehreren Monaten, beim Aufbewahren des trockenen Salzes an der Luft, hatte es sich in eine, dem Aeufsern nach den Baryum- und Calcium-Salzen ganz ähnliche krystallinische Masse verwandelt, und darauf in Wasser aufgelöst, schied es sich direct in krystallinischem Zustande aus. Mittelst mehreremal wiederholtem Auflösen und Verdunstenlassen, ohne zu erwärmen, gelang es, das Salz in ziemlich grofsen tafelförmigen Krystallen, aber immer schlecht ausgebildet zu erhalten. Diese Krystalle lösen sich selbst in kaltem Wasser sehr leicht; sie lösen sich auch in starkem Alkohol, indefs nur beim Erwärmen ziemlich leicht, dagegen scheidet sich beim Erkalten der erhaltenen Lösung fast die ganze Menge des Salzes, Anfangs in Form dicker Tropfen, welche später fest werden und in eine dichte krystallinische Masse sich verwandeln, aus. Aus einer kalten alkoholischen Lösung scheidet Aether kleine Mengen des Salzes auch in amorphem Zustande aus, nur an den Wänden

des Gefäfses entstehen sehr wenige dünne nadelförmige Krystalle, welche sternförmig gruppirt sind.

Die Zusammensetzung der Säure, deren Salze hier beschrieben worden sind, wird durch dieselbe Formel, wie die Zusammensetzung der drei folgenden Säuren: der gewöhnlichen Milchsäure, der Paramilchsäure und der Methylglycolsäure oder Methoxacetsäure*), ausgedrückt; jene Säure unterscheidet sich aber durchaus von jeder dieser Säuren, wie aus der folgenden Zusammenstellung der Eigenschaften der entsprechenden Salze sichtbar ist:

	Der von mir untersuchten Säure	*Der gewöhnlichen Milchsäure*	*Der Paramilchsäure*	*Der Methylglycolsäure*
Calciumsalz	Grofse, sehr gut ausgebildete, bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Krystallisationswasser enthaltende Krystalle.	Kleine concentrisch gruppirte nadelförmige, bei gew. Temp. $2^1/_2$ Mol. Krystallisationswasser enthaltende Krystalle.	Kleine concentrisch gruppirte nadelförmige, bei gew. Temp. 2 Mol. Krystallisationswasser enthaltende Krystalle.	Eine amorphe oder undeutlich krystallinische Masse.
Baryumsalz	Eine dichte krystallinische, aus sehr deutlichen nadelförmigen Krystallen bestehende Masse.	Amorph.	Amorph.	Prismatische, bei gew. Temp. kein Krystallisationswasser enthaltende Krystalle.
Zinksalz	Amorph.	Kleine rhombische, bei gew. Temp. $1^1/_2$ Mol. Krystallisationswasser enthaltende Prismen.	Kleine prismatische, bei gew. Temp. 1 Mol. Krystallisationswasser enthaltende Krystalle.	Ausgezeichnet ausgebildete, bei gew. Temp. 1 Mol. Krystallisationswasser enthaltende rhombische Prismen.
Bleisalz	Eine krystallinische Masse, welche aus tafelförmigen Krystallen besteht.	Amorph.	Amorph.	Eine strahlig-krystallinische Masse.

*) Heintz, Pogg. Annalen CIX, 305.

Aus der Beilstein'schen Jodpropionsäure bildet sich sehr leicht die Acrylsäure; aber die von mir beschriebenen Salze unterscheiden sich in vieler Hinsicht durchaus von den entsprechenden Salzen dieser letzteren Säure. So hat das analysirte Kalksalz bei gewöhnlicher Temperatur die Zusammensetzung $C_3H_5CaO_3 + H_2O$; das acrylsaure Salz von derselben procentischen Zusammensetzung d. h. $C_3H_3CaO_2 + 2H_2O$ und von derselben Krystallform bildet sich nicht nur nicht bei denselben Bedingungen, sondern ist überhaupt nicht bekannt. Das von mir analysirte Salz, welches bei 140° getrocknet war, hat die Zusammensetzung $C_3H_5CaO_3$; dagegen hat das, bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknete acrylsaure Salz die Zusammensetzung $C_3H_3CaO_2$ *). Das von mir erhaltene Zinksalz ist amorph, dagegen krystallisirt das acrylsaure Salz. Das Bleisalz konnte ich ebenfalls lange Zeit nicht anders als in amorpher Gestalt erhalten; das acrylsaure Salz dagegen krystallisirt gut in sehr characteristischen Formen.

Die von Wichelhaus, Richter und Wislicenus mitgetheilten Thatsachen zeigen auch sehr deutlich, dafs sie keine Milchsäure unter den Händen gehabt haben. Da Wichelhaus die Jodpropionsäure *lange* mit Silberoxyd gekocht hat, so erhielt er von Anfang an, nach der Sättigung der sauren Flüssigkeit mit Zink, das Salz der gewöhnlichen Milchsäure; diese letztere hat sich wahrscheinlich in Folge von Zersetzung der Glycerinsäure, welche ihrerseits durch Oxydation des zuerst gebildeten Productes entstanden war, gebildet. Weil ich eben diese Oxydation befürchtete, so habe ich die Jodpropionsäure *nicht lange* mit einem *geringen* Ueberschufs von Silberoxyd gekocht und habe selbst keine Spuren von gewöhnlicher Milchsäure er-

*) Claus, diese Annalen Supplementbd. II, 127.

halten. Es ist nicht möglich, dafs ich ihr Zinksalz, sollte es sich auch nur in geringer Menge gebildet haben, nicht bemerkt habe. Da ich es selbstverständlich sehr gut kenne und da ich seine Bildung befürchtet hatte, so habe ich es in dem von mir erhaltenen Product gesucht, aber nicht gefunden. Wichelhaus hat, nach der Ausscheidung des Salzes der gewöhnlichen Milchsäure, kein Salz der Paramilchsäure, sondern eben solch ein Gemisch von *zwei* Salzen, wie ich, unter den Händen gehabt. Seine syrupförmige Masse krystallisirte ebenso, wie die meinige, sehr schwer und langsam. Nach meinen Beobachtungen löste sie sich *nicht vollständig* in Weingeist, während Wichelhaus allerdings sagt, dafs sie in Alkohol sich leicht löst; als bester Beweis der Richtigkeit meiner Beobachtungen dient die von Wichelhaus selbst ausgeführte Analyse desjenigen Zinksalzes, welches er für das der Paramilchsäure angesehen hat; er hat darin 23,13 pC. Zink gefunden, während das Salz der Milchsäure von diesem Metall 26,81 pC. und das der Hydracrylsäure 22,89 pC. enthält. Danach hat er also nicht ein Salz der Paramilchsäure, sondern ein nicht ganz reines der Hydracrylsäure analysirt.

Aus den Analysen von Richter ersieht man, dafs er dieselbe Säure wie ich unter den Händen gehabt hat; nur war es ihm nicht gelungen, gut krystallisirende, folglich auch vollkommen reine Salze zu erhalten. In dem Kalksalz hat er 26,6 pC. statt 25,7 pC. Kalk und in dem Zinksalz 31,4 pC., 31,7 pC. und 32,2 pC. statt 33,4 pC. Zinkoxyd gefunden. Das erste Salz hatte sich wahrscheinlich während des fünftägigen Trocknens bei 110° zum Theil zersetzt, und das Zinksalz enthielt wahrscheinlich eine ziemlich bedeutende Menge des hydracrylsauren Salzes, welches den Zinkgehalt erniedrigte. Mit dieser Annahme stimmt auch die Beobachtung von Richter, dafs das Salz, obgleich äufserst langsam, indefs doch kry-

stallisirt, während ich es nicht im krystallisirten Zustande erhalten konnte, überein; der letzte Umstand stammt übrigens vielleicht auch daher, dafs ich, nachdem ich mich mittelst des Zinksalzes überzeugt hatte, dafs ich nicht eine der Milchsäuren unter den Händen hatte, dieses Salz zersetzte und mich bemühte, in einem zur Analyse passenden Zustande das Kalksalz, welches zu diesem Zwecke sich besser eignet, zu erhalten.

Die Beobachtungen von Wislicenus zeigen auch, dafs er nicht eine der Milchsäuren, sondern eine von ihnen durchaus verschiedene Säure erhalten hat. Auch er hat die sehr geringe Krystallisationstendenz des Zink- und Calciumsalzes der aus der β-Jodpropionsäure sich bildenden Säure bemerkt, während diese Salze der beiden Milchsäuren leicht krystallisiren. Aufserdem ist es ihm gelungen, ein schön krystallisirtes Natriumsalz zu erhalten, während dasselbe Salz der gewöhnlichen Milchsäure, wenigstens nach allen bis jetzt bekannten Beobachtungen, auch denen von Wislicenus *) selbst, eine sehr schwer krystallisirende, zum gröfsten Theil amorphe Masse ist. Die Existenz der Hydracrylsäure hält Wislicenus für sehr zweifelhaft, wobei er sich darauf stützt: 1) dafs die Molecularformel dieser Säure in keiner zulässigen Weise in die Structurformel einer dreibasischen Säure zu verwandeln sei, und 2) dafs er, bei sorgfältig nach Beilstein's Angaben ausgeführter Bereitung der Hydracrylsäure, eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure erhielt. Was den ersten Punkt anbetrifft, so darf man wohl daran erinnern, dafs alle ähnlichen Gründe häufig nicht dauerhaft sind; ich halte die Existenz der Hydracrylsäure nicht allein für möglich, sondern sogar auch für sehr wahrscheinlich. In Betreff des zweiten Punktes mufs ich bemerken,

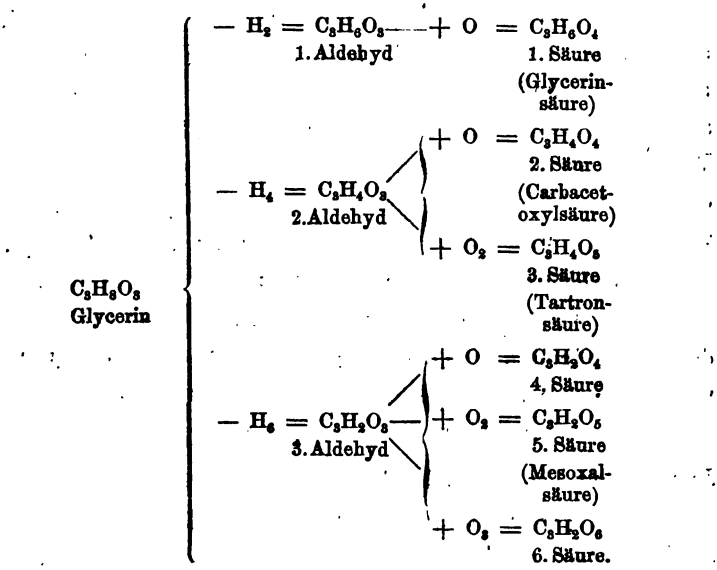
*) Diese Annalen CXXV, 49.

dafs es wohl kaum möglich ist, bei der sorgfältigsten Befolgung der Beilstein'schen Angaben, immer dieselben Resultate zu erhalten; selbst Beilstein hatte das erste Mal geglaubt, eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure erhalten zu haben, was aller Wahrscheinlichkeit nach auch der Fall gewesen sein wird, das zweite Mal fand er aber die Hydracrylsäure. Auch während des Eindampfens des Natronsalzes auf *dem Wasserbade zur Trockne*, wie es Wislicenus gethan hat, konnte die Hydracrylsäure in eine Säure von der Zusammensetzung der Milchsäure übergehen. Aufser dem amorphen Zinksalz habe ich, wie oben angeführt, ein anderes, leicht und schön krystallisirendes Zinksalz, also vollkommen übereinstimmend mit den Eigenschaften des hydracrylsauren Salzes, wie Beilstein es beschreibt, erhalten. Zu meinem Bedauern habe ich noch keine Analyse davon machen können, da die ganze Menge desselben, welche ich beim ersten Mal bereitet habe, beim Umzug unseres Laboratoriums in ein anderes Gebäude verloren gegangen ist.

Wenn es danach unzweifelhaft ist, dafs die aus der β-Jodpropionsäure sich bildende Säure nach ihren Eigenschaften verschieden ist von den bis jetzt bekannten Säuren von derselben Zusammensetzung und demselben chemischen Molecul, so ist es noch nicht bestimmt, welcher Reihe von Verbindungen sie angehört. Im Einverständnifs mit der allgemeinen *positiven* Richtung in der Wissenschaft halte ich es nicht für nöthig, über irgend welche Gruppirung der Elemente in ihr zu sprechen, werde aber auf die zwischen ihr und anderen ihr nahe stehenden Verbindungen meiner Meinung nach stattfindenden Beziehungen hinweisen.

Den einsäurigen Alkoholen entsprechen *ein* Aldehyd und *eine* Säure, den zweisäurigen Alkoholen entsprechen *zwei* Aldehyde und *drei* Säuren; den dreisäurigen Alkoholen entsprechen, glaube ich, *drei* Aldehyde und *sechs* Säuren,

welche für das gewöhnliche Glycerin in folgender Tabelle angeführt ist :



Von den sechs Säuren, welche danach dem Propylglycerin entsprechen, sind uns also schon vier bekannt; die der Milchsäure isomere Verbindung, welche sich aus der sogenannten Jodpropionsäure bildet, ist, meiner Meinung nach, der *erste Aldehyd dieses Glycerins*, oder, was dasselbe bedeutet, der *Aldehyd der Glycerinsäure;* ich schlage vor, ihn *Glycerin-Aldehydsäure* zu nennen. Die β-Jodpropionsäure, glaube ich, ist nicht das eine oder andere metalleptische Substitut der Propionsäure, sondern ein einfaches *Jodanhydrid* dieser Glycerin-Aldehydsäure. Die Hydracrylsäure ist *eins von den Anhydriden* der Glycerin-Aldehydsäure, welches sich nach folgender Gleichung bildet :

$$(C_3H_6O_3)_4 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Alle bis jetzt bekannte Thatsachen lassen sich mit Hülfe dieser Annahme vollkommen genügend und einfach erklären;

keine von diesen Thatsachen widerspricht dieser Annahme. Ich glaube nicht, dafs man dasselbe von den anderen Meinungen, welche zu Anfang dieses Artikels angeführt sind, sagen kann. So findet z. B., meiner Meinung nach, die Reaction des Jodphosphors auf Glycerinsäure ganz analog anderen ähnlichen Fällen statt. Durch die Einwirkung des Wassers, welches die Reaction, wie bemerkt worden ist, erleichtert, bildet sich Anfangs aus dem Jodphosphor Jodwasserstoff, welcher die Glycerinsäure zu ihrem Aldehyd reducirt, entsprechend der Gleichung :

$$C_3H_6O_4 + (HJ)_2 = C_3H_6O_3 + H_2O + J_2;$$

der entstandene Aldehyd giebt mit neuen Mengen von Jodwasserstoff sein Jodanhydrid, nach der Gleichung :

$$C_3H_6O_3 + HJ = C_3H_5JO_2 + H_2O.$$

Je nach der längeren oder kürzeren Dauer der Einwirkung des Silberoxyds bei Gegenwart von Wasser fixiren entweder zwei Molecule dieses Jodanhydrids ein Molecul Wasser und geben von Neuem zwei Molecule der normalen Verbindung :

$$(C_3H_5JO_2)_2 + Ag_2O + H_2O = (C_3H_6O_3)_2 + (AgJ)_2,$$

oder vier Molecule des Jodanhydrids fixiren ein Molecul Wasser, wobei sich Hydracrylsäure bildet :

$$(C_3H_5JO_2)_4 + (Ag_2O)_2 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + (AgJ)_2.$$

Zur Bestätigung meiner Meinung kann ich zur Zeit nur einen sehr schwachen thatsächlichen Beweis anführen. Die wässerige Lösung des Kalksalzes der Glycerinaldehydsäure giebt mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Kalk augenblicklich einen Niederschlag, welcher aus kleinen, dem Anscheine nach amorphen Kugeln besteht. Ein dem Aeufseren nach ähnlicher Niederschlag und fast eben so augenblicklich entsteht beim Vermischen der Lösungen von glycerinaldehydsaurem Kalk und saurem schwefligsaurem Natron. Danach unterscheidet sich die von mir untersuchte

Säure von derjenigen Verbindung, von welcher Claus *) und Carius **) als von dem Aldehyd der Glycerinsäure sprechen; ein endgültiges Urtheil darüber halte ich nicht für möglich, da bis jetzt eine zu geringe Menge von Thatsachen über die letzte Verbindung mitgetheilt ist.

Ich hoffe, in kurzer Zeit die Resultate meiner weiteren Untersuchungen über die Glycerinaldehydsäure mitzutheilen.

Odessa, $^{5}/_{17}$. Januar 1869.

Ueber die Einwirkung der organischen Säuren auf die Nitrile der Reihe der fetten Säuren;

von *A. Gautier* ***).

Nach meinen früher mitgetheilten Untersuchungen vereinigen sich die eigentlichen Nitrile (die früher so bezeichneten Verbindungen) direct mit den Wasserstoffsäuren zu bestimmten, aber wenig beständigen Verbindungen, die den Amiden entsprechen, in welchen 2 Vol. der verschiedenen Wasserstoffsäuren 2 Vol. Wasser ersetzen. Man mufste sich fragen, ob die unorganischen oder organischen Sauerstoffsäuren sich nach der Art des Wassers und der Wasserstoffsäuren verhalten können. Ich habe namentlich mit der mit einer bemerkenswerthen Beständigkeit begabten Essigsäure Versuche angestellt, um darüber Einsicht zu erhalten, wie sich die organischen Säuren den Nitrilen gegenüber verhalten.

*) Diese Annalen CXLVI, 244.

**) Daselbst CXLVII, 120.

***) Compt. rend. LXVII, 1255.

Formonitril und Essigsäure. — Diese beiden Körper wirken auf einander immer nur in kleiner Menge und erst gegen 200° ein. Bei dem Oeffnen der zugeschmolzenen Röhren, welche das Gemische der beiden Körper enthalten, entwickelt sich eine reichliche Menge Kohlenoxyd. Fractionirt man dann die Flüssigkeit, so steigt, nachdem die Anwesenheit einer erheblichen Menge frei gebliebener Cyanwasserstoffsäure und Essigsäure zu ersehen war, das Thermometer rasch von 120° an bis ungefähr 190°, bei welcher letzteren Temperatur eine dicke Flüssigkeit übergeht, während das Thermometer langsam bis 220° steigt. Aber zugleich beobachtet man die Entwickelung von Kohlenoxyd. Die bei 215 bis 220° übergegangene Flüssigkeit erstarrt zu Krystallen, welche bei 75° schmelzen und bei der Analyse dem Acetamid entsprechende Zahlen ergaben. Aber die Entwickelung von Kohlenoxyd während des Steigens des Thermometers von 190 bis 215° zeigt zugleich, dafs der Bildung des Acetamids die des Formoacetamids vorhergeht, welche letztere Verbindung sich bei dieser Temperatur wie das Formamid selbst zersetzt, so dafs die beiden folgenden Gleichungen die Aufeinanderfolge der Vorgänge ausdrücken :

$$\underset{\text{Formonitril}}{N(CH)'''} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_3O, OH} = \underset{\text{Formoacetamid}}{N(CH)'''OH, C_2H_3O};$$

$$\underset{\text{Formoacetamid}}{N(CH)'''OH, C_2H_3O} = CO + \underset{\text{Acetamid}}{C_2H_5NO}.$$

Man beobachtet zu gleicher Zeit die Bildung von freier Cyanwasserstoffsäure, welche einfach durch die Spaltung des Formoacetamids in die zwei, es zusammen setzenden Bestandtheile entsteht :

$$N(CH)'''OH, C_2H_3O = NCH + C_2H_3O, OH,$$

welche Reaction derjenigen ganz analog ist, die bei niedrigerer Temperatur für die Chlorwasserstoffsäure- und die Bromwasserstoffsäure-Verbindungen der Nitrile aus der Reihe

der fetten Säuren statt hat, welche sich in die beiden sie erzeugenden Körper zersetzen.

Acetonitril und Essigsäure. — Das Gemische von 1 Mol. Acetonitril und 1 Mol. krystallisirbarer Essigsäure zeigt, wenn man es mehrere Stunden lang auf 100 bis 140° erhitzt, keine wahrnehmbare Veränderung; aber wenn man es auf 200° erhitzt, so erfolgt nach einiger Zeit eine Contraction, welche mehr als $^1/_6$ des ursprünglichen Volumes beträgt. Wenn man dann die zugeschmolzene Glasröhre öffnet — wobei zu constatiren ist, dafs keine Spur von Gasen frei geworden ist — und den Inhalt derselben der Destillation unterwirft, so bemerkt man, dafs ein Theil der angewendeten Körper nicht auf einander eingewirkt hat. Das Thermometer steigt von 120 oder 130° an rasch bis auf etwa 210°, und bei dieser Temperatur geht eine syrupartige Substanz über, welche bald zu Krystallen erstarrt. Dieser Körper schmilzt bei 59°. Eine geringe Menge verflüchtigt sich gegen 222° und schmilzt bei 68°.

Die zwischen 210 und 215° übergegangene Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Diacetamids entsprechen; diese Verbindung war durch Strecker*) bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das Acetamid erhalten worden.

Die Einwirkung der Essigsäure auf das Acetonitril ist also die folgende:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{N(C_2H_3)'''} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_3O, OH} = \underset{\text{Diacetamid}}{N(C_2H_3)'''OH, C_2H_3O};$$

sie ist ganz analog der von der Chlorwasserstoffsäure auf dasselbe Nitril ausgeübten.

Propionitril und Essigsäure. — Die Reaction verläuft in demselben Sinne, aber es zeigt sich hier eine neue bemer-

*) Diese Annalen CIII, 325.

kenswerthe Erscheinung. Erhitzt man das Propionitril mit überschüssiger Essigsäure 15 bis 20 Stunden lang, so beobachtet man wiederum eine starke Contraction des Gemisches, ohne dafs Gas frei würde. Ein nicht in Verbindung eingegangener Theil des Gemisches geht bei der Destillation bei 90 bis 145° über; dann steigt das Thermometer rasch auf 212 bis 217°, und die innerhalb dieser Temperaturgrenzen übergegangene Flüssigkeit erstarrt bald theilweise zu Krystallen. Im Verlauf von 24 Stunden erfüllt sie sich mit feinen und langen seideartigen Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind; diese Nadeln wurden mit Sorgfalt von der übrigen Flüssigkeit getrennt; der Analyse unterworfen ergaben sie Resultate, welche der Formel $C_6H_{12}N_2O_3$ entsprechen.

Es läfst sich nachweisen, dafs die Constitution dieses Körpers allerdings die eines Amides ist. Derselbe giebt nämlich bei Behandlung mit Kali essigsaures Kali und Ammoniak; bei der Einwirkung von Wasser bei 200° nimmt er Wasser auf und giebt er essigsaures Ammoniak. Er enthält kein anderes Säureradical als Acetyl. Er ist somit ein acetylhaltiges Amid, und seine Formel entspricht in der That einer Vereinigung von Diacetamid mit Acetamid; seine Constitution läfst sich also ausdrücken durch:

$$N_2\begin{cases}3\,C_2H_3O\\H_3\end{cases} \quad \text{oder} \quad N\begin{cases}C_2H_3O\\H_2\end{cases},\ N\begin{cases}2\,C_2H_3O\\H\end{cases},$$

wenn man die gewöhnlichen Schreibarten für die Amide in Anwendung bringt. Er ist *Triacetodiamid*. Diefs ist noch eine der, bisher nicht mehr beachteten Verbindungen, welche Strecker 1857 in seiner schönen Arbeit über die Einwirkung des Chlorwasserstoffsäuregases auf das Acetamid erhalten hat.

Die folgende Gleichung zeigt uns, wie dieser Körper sich gebildet hat:

$$2\,N(C_3H_5) + 3\,C_2H_3O,\,OH + H_2O = N_2\begin{cases}3\,C_2H_3O\\H_2\end{cases} + 2\,C_3H_5O,\,OH.$$

Propionitril Essigsäure Triacetodiamid Propionsäure

Es ist angegeben worden, dafs die Nadeln des Triacetodiamids nicht die ganze Masse des Reactionsproductes ausmachen; dieselben scheiden sich innerhalb einer, erst nach längerer Zeit krystallisirenden Flüssigkeit aus. Und man kann sogar ihre Bildung fast ganz verhindern, indem man die Essigsäure auf das Propionitril nur im Verhältnisse gleicher Moleculargewichte einwirken läfst und nur einige Stunden lang gegen 200° erhitzt. Unter diesen Umständen liefert die gegen 220° siedende Flüssigkeit bei dem Erstarren Krystalle, welche bei 68° schmelzen und bei der Analyse Zahlen ergeben haben, die der Formel $C_7H_{14}N_2O_3$ entsprechen. Bei Behandlung mit wässerigem Aetznatron geben diese Krystalle Ammoniak und eine Flüssigkeit, welche theilweise zu Krystallen wird, wenn man das überschüssige Natron mit Kohlensäure neutralisirt und das kohlensaure Natron beseitigt hat. Die entstandenen Krystalle sind essigsaures Natron; die letzten, keine Krystalle mehr gebenden Mutterlaugen ergaben auf Zusatz von salpetersaurem Silber eine Ausscheidung von propionsaurem Silber.

Das hier erhaltene Product entspricht also einem gemischten Amid, welches gleichzeitig Acetyl und Propionyl enthält und dessen Formel

$$N_2\begin{cases}C_3H_5O\\2\,C_2H_3O\\H_2\end{cases}\quad\text{oder}\quad N\begin{cases}C_3H_5O\\C_2H_3O,\\H\end{cases}\quad N\begin{cases}C_2H_3O\\H_2\end{cases}$$

die des *Propiodiacetodiamids*, einer in mehreren Beziehungen interessanten Verbindung, ist. Dieselbe entspricht nämlich der vorher betrachteten Verbindung, in welcher ein Propionyl-Rest an der Stelle eines Acetyl-Restes enthalten wäre, und bestärkt uns einmal mehr in der bereits früher *) ge-

*) Diese Annalen CXLVI, 352.

machten Bemerkung, dafs es zwei Arten von Polyaminen giebt: solche, in welchen mehratomige Radicale enthalten sind, die zwei oder mehrere vom Ammoniak herrührende Reste zusammenhalten, und solche, welche mehratomige Radicale enthalten können oder auch nicht enthalten, wo diese Radicale nicht nothwendig, wie man annahm, dazu dienen, die Reste NH_2 zusammenzuhalten; die letzteren Polyamine haben als Kennzeichen, dafs sie bei Einwirkung von Säuren oder der Wärme sich zu einfacheren Amiden spalten.

Von dem nach der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Propionitril}}{2\,N(C_3H_5)} + 2\,C_2H_3O,\,OH + H_2O = \underset{\text{Propiodiaceto-diamid}}{C_7H_{14}N_2O_3} + C_3H_5O,\,OH$$

erhaltenen *Propiodiacetodiamid* aus bildet sich bei längerer Einwirkung der Essigsäure auf dasselbe das *Triacetodiamid* gemäfs der Gleichung:

$$N\begin{cases}C_3H_5O\\C_2H_3O,\\H\end{cases}\quad N\begin{cases}C_2H_3O\\H_2\end{cases} + C_2H_3O,\,OH$$

$$= N\begin{cases}C_2H_3O\\C_2H_3O,\\H\end{cases}\quad N\begin{cases}C_2H_3O\\H_2\end{cases} + C_3H_5O,\,OH;$$

man findet in der That die Propionsäure in der bei 140° übergegangenen Flüssigkeit wieder.

Es ist also nachgewiesen, dafs die sauerstoffhaltigen organischen Säuren, namentlich die Essigsäure, sich mit den Nitrilen aus der Reihe der fetten Säuren zur Bildung von Verbindungen vereinigen, welche den Amiden entsprechen: von Verbindungen, welche entweder einfachere und beständige sind, wie das Diacetamid, oder unbeständige, wie das Formoacetamid, oder complicirtere Diamide, welche aus einer länger andauernden Einwirkung der Säure und der Vereinigung der gleichzeitig entstandenen einfacheren Amide durch den Stickstoff hervorgehen.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Untersuchungen über Salicinderivate;

von *Hugo Schiff*.

I. Amide des Salicylaldehyds.

Den Säureamiden und den alkoholischen Aminen entsprechen Verbindungen, welche mittelbar als durch Einwirkung organischer Basen auf Säuren und Alkohole entstanden gedacht werden können. Ich habe früher nachgewiesen, dafs auch den amidartigen Abkömmlingen der Aldehyde, den Hydramiden, ähnliche Alkalamidderivate entsprechen, und in zwei Abhandlungen (diese Annalen Supplementbd. III, 343, und CXL, 92) habe ich eine Anzahl dieser letzteren Verbindungen beschrieben. Ich habe damals namentlich das Verhalten der normalen Aldehyde der Fettsäurereihe und einiger aromatischer Aldehyde, sowie dasjenige eines nicht gesättigten Aldehyds, das Acroleïns, studirt.

Das Salicylaldehyd, dem die Formel $C^6H^4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases}$, wenigstens ihrer Bedeutung nach, wohl jetzt allgemein zugeschrieben wird, bietet bezüglich seiner halbalkoholischen Function besonderes Interesse dar, namentlich seitdem Perkin die Methyl-, Aethyl- u. s. w. Derivate desselben kennen gelehrt hat. Ich habe deshalb die Untersuchung der amidartigen Abkömmlinge desselben wieder aufgenommen *).

*) Bezüglich der Darstellung des Salicylaldehyds hat sich mir das folgende Verfahren bewährt. Man nimmt zu jeder Operation 3 bis 400 Grm. Salicin nebst den von Ettling angegebenen Verhältnissen des Oxydationsgemisches, erhält jedoch während der Destillation durch zutröpfelndes Wasser die Flüssigkeit nahezu auf der ursprünglichen Concentration. Hierdurch entsteht das unvermeidliche Harz in weit geringerer Menge. Wird das vom Aldehyd getrennte Wasser mit Kochsalz gesättigt und dann mit

Das Product der Einwirkung des Salicylaldehyds auf Anilin ist bereits 1857 von Schischkoff (diese Annalen CIV, 373) als Anilid der salicyligen Säure beschrieben worden. Ich bezeichne es, analog dem Salhydramid, als *Salhydranilid;* es ist mit dem Benzanilid isomer und diese Isomerie erklärt sich nach den Formeln :

$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH\end{cases}.N.C^6H^5$ — Salhydranilid

$C^6H^5.CO.N\begin{cases}H\\C^6H^5\end{cases}$ — Benzanilid.

Nach Schischkoff wird das Salhydranilid aus der alkoholischen Lösung in gelben Krystallen erhalten und zu deren Darstellung bedarf es einer höheren Temperatur. Nach meinen Beobachtungen wirkt Anilin bereits bei mittlerer Temperatur auf Salicylaldehyd ein, es erfolgt sogleich Wasserabscheidung und die Flüssigkeit nimmt eine scharlachrothe, allmälig in's Braune übergehende Farbe an. Man wendet am Besten einen kleinen Ueberschufs von Anilin an, entfernt diesen dann durch Essigsäure, wascht mit Wasser und trocknet über Schwefelsäure unter der Luftpumpe. Ich habe die Einwirkung des Anilins bei verschiedenen Präparaten von Salicylaldehyd bei mittlerer und bei höherer Temperatur vorgenommen, habe die Producte mittelst Alkohol und Aether gereinigt und dann wochenlang zum Austrocknen hingestellt, ohne dafs es mir gelungen wäre, das Salhydranilid in Krystallen zu erhalten. Es bildet sich stets eine röthliche oder braungelbe dicke ölige Flüssigkeit, ohne Geruch, von bitterem Geschmack, in der Zusammensetzung obiger Formel genau entsprechend. Ein Präparat, welches zwei Monate lang über Schwefelsäure getrocknet war, ergab beispielsweise :

Aether ausgeschüttelt, so kann man etwa *ein Drittel* des Gewichts des Salicins an Salicylaldehyd erhalten. Ettling erhielt nur 24 pC.

		berechnet
Kohlenstoff	79,2	79,2
Wasserstoff	5,7	5,6.

Das Salhydranilid zersetzt sich mit Säuren allmälig in Salicylaldehyd und ein Anilinsalz. Basische Eigenschaften fehlen gänzlich und auch die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag.

Aethylanilin wirkt auf Salicylaldehyd in ähnlicher Weise wie Anilin. Es findet sogleich Wasserausscheidung statt und es bildet sich das *Salhydräthylanilid* :

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH\end{cases}\begin{cases}N.C^2H^5.C^6H^5\\N.C^2H^5.C^6H^5\end{cases} = C^{28}H^{26}N^2O.$$

Das in oben angegebener Weise gereinigte Product bildet ein braungelbes Oel, welches an der Luft allmälig eine prachtvoll grüne Farbe annimmt. Ein aus Rückständen von Aethylanilin bereitetes und etwas Asche enthaltendes Präparat ergab :

		berechnet
Kohlenstoff	79,3	79,7
Wasserstoff	7,8	7,5
Stickstoff	8,0	8,1.

Das Aethylsalicylaldehyd, für welches bereits Perkin nachgewiesen, dafs es noch völlig die Aldehydfunction besitzt, verhält sich in entsprechender Weise auch gegen organische Basen. Anilin reagirt sogleich unter Erhitzung und Wasserabscheidung; die Einwirkung des Aethylanilins ist weniger energisch, aber sie findet ebenfalls schon bei mittlerer Temperatur statt. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind *Aethylsalhydranilid* $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\CH.N.C^6H^5\end{cases} = C^{15}H^{15}NO$ und *Aethylsalhydräthylanilid* $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\CH\end{cases}\begin{cases}N.C^2H^5.C^6H^5\\N.C^2H^5.C^6H^5\end{cases} = C^{25}H^{30}N^2O$ *).

*) ***Anishydranilid.*** Dem Methylsalhydranilid isomer ist das Anishydranilid $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\CH.N.C^6H^5\end{cases}$; ich habe dasselbe zum Vergleich

Alle diese Verbindungen sind braungelbe oder röthliche ölige Flüssigkeiten, von aromatischem Geruch, bitterem und zugleich gewürzhaftem Geschmack, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und leicht löslich in Weingeist und Aether. Concentrirte Säuren bewirken Zersetzung, bilden aber keine Verbindung, wie überhaupt alle basischen Eigenschaften fehlen und sich selbst mittelst der weingeistigen, mit Salzsäure versetzten Lösungen keine Chloroplatinate erhalten lassen.

Amylamin zersetzt das Salicylaldehyd und sein Aethylderivat noch viel leichter als Anilin. Auch hier bilden sich unter Erwärmung und Wasserabscheidung ölige indifferente Verbindungen, welche ohne Zweifel den Aniliden analog zusammengesetzt sind. Die Amylaminderivate wurden nicht analysirt.

Ich habe versucht, in den vorstehend beschriebenen Aniliden des Salicylaldehyds den noch vorhandenen alkoholischen Wasserstoff durch Einwirkung verschiedener Salze direct durch Metall zu ersetzen, ohne zu entscheidenden Resultaten zu gelangen; es wurde deshalb die Einwirkung der Basen auf einige Salicylüre geprüft. Natriumsalicylür wird selbst bei 150° nicht von Anilin angegriffen, wohl deshalb, weil Salhydranilid unter der Einwirkung caustischer Alkalien leicht in Anilin und Salicylür zerfällt. *Kupfersalicylür* dagegen

---

dargestellt. Anisaldehyd und Anilin mischen sich leicht und die Mischung bleibt einige Zeit unverändert. Allmälig tritt Trübung ein, öfters erst nach mehreren Stunden, und es scheidet sich Wasser aus, welches sich in Tropfen an der Oberfläche ansammelt. Die untere Schicht, von überschüssigem Anilin befreit, bildet ein gelbes, geruch- und geschmackloses indifferentes Oel, welches sich langsam bräunt und sich nach mehreren Wochen in goldgelbe fettig anzufühlende Krystalle verwandelt. Letztere lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzin. Oel und Krystalle zeigten dieselbe Zusammensetzung.

verhält sich gegen organische Basen noch ganz wie ein Aldehyd.

Befeuchtet man Kupfersalicylür mit Anilin, so tritt Erwärmung ein, und ersteres schmilzt förmlich zu einer pflasterartigen braunen Masse zusammen. Drückt man dieselbe mit dem Glasstabe, so scheiden sich an der Oberfläche grofse Wassertropfen ab. Wascht man die braune Masse mit Weingeist, so hinterläfst derselbe ein olivengrünes Krystallpulver von *Kupfersalhydranilid* $C^6H^4\begin{cases}CH.N.C^6H^5\\O\\O\end{cases}Cu$ $C^6H^4\begin{cases}O\\O\\CH.N.C^6H^5\end{cases}$ $= C^{26}H^{20}CuN^2O^2$:

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	68,2	68,4
Wasserstoff	4,6	4,4
Kupfer	13,7	13,9.

Die Verbindung ist leicht schmelzbar, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, und zerfällt mit verdünnten Säuren in Salhydranilid und ein Kupfersalz.

Aethylanilin wirkt auffallender Weise selbst in der Wärme nicht auf Kupfersalicylür ein.

Amylamin dagegen reagirt so heftig, dafs ein Theil der Base destillirt. Das dunkelgrüne Product der Einwirkung läfst nach dem Waschen mit Weingeist ein leicht schmelzbares gelbgrünes schimmerndes Krystallpulver, welches der Formel des

Kupfersalhydramylids $C^6H^4\begin{cases}CH.N.C^5H^{11}\\O\\O\end{cases}Cu$ $C^6H^4\begin{cases}O\\O\\CH.N.C^5H^{11}\end{cases}$ $= C^{34}H^{52}CuN^2O^2$

entsprechend 14,3 pC. Kupfer enthält.

Die zwei Molecule eines Monamins, die zur Bildung der eben beschriebenen Kupferverbindungen erforderlich sind, können durch *ein* Molecul eines Diamins ersetzt werden. In dieser Weise liefert das *Toluylendiamin* eine ihrer Zusammensetzung nach interessante Verbindung. Man versetzt die

Base mit einigen Tropfen Weingeist, um sie noch unter ihrem Schmelzpunkte flüssig zu erhalten und reibt sie in der Wärme mit Kupfersalicylür zusammen. Es erfolgt sogleich Umsetzung und es bildet sich eine schwarze pechartige Masse, welche beim Erkalten erstarrt und sich leicht pulvern läfst. Alkohol nimmt daraus den gröfsten Theil der färbenden Bestandtheile auf und hinterläfst ein dunkelgrünes krystallinisches Pulver. Seiner Zusammensetzung nach kann es als zwei Molecule Salicylaldehyd betrachtet werden, worin die beiden Alkoholgruppen durch das zweiwerthige Kupfer, und die beiden Aldehydgruppen durch das zweiwerthige Toluylen an einander geschlossen sind, so dafs das Ganze ein ringförmig abgeschlossenes System bildet. Die entwickelte Formel des *Kupfersalhydrotoluylenamids* $C^{21}H^{16}CuN^2O^2$ würde hiernach durch

$$Cu\begin{Bmatrix} O.C^6H^4.CH = N \\ O.C^6H^4.CH = N \end{Bmatrix}C^7H^6$$

darzustellen sein. Die Verbindung bietet in ihren Eigenschaften Nichts besonders Characteristisches dar. Die Analyse ergab :

		berechnet
Kohlenstoff	64,2	64,3
Wassersoff	4,4	4,1
Kupfer	16,2	16,2.

Ich habe auch versucht, sowohl im Kupfersalicylür als auch in den basischen Derivaten desselben, das Kupfer in Cuprammonium umzuwandeln und so Verbindungen mit zwei verschiedenartigen Amingruppen zu erhalten. In allen Fällen bildet sich indessen Nichts Anderes als das ammoniakalische Salhydramidkupfer, welches bereits von Ettling durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf ammoniakalische Kupferlösungen dargestellt wurde. Ging die Zersetzung in der Kälte allmälig vor sich, so scheidet sich diese Verbindung öfters in gröfseren glänzenden Blättern ab.

Kupfersalicylür und Chlorcyan. — In einer Abhandlung über ammoniakalische Isatinderivate habe ich für das Isatin die Formel $C^6H^4\begin{cases}NCO\\CHO\end{cases}$ entwickelt (diese Annalen CXLIV, 57). Diese Formel bringt das Isatin in einen gewissen Zusammenhang mit dem Salicylaldehyd, und es lag die Möglichkeit vor, durch Einwirkung des Chlorcyans auf ein Salicylür entweder Isatin oder eine damit isomere Verbindung zu erhalten. Andererseits hätte das Chlorcyan als Amid auf das Aldehyd reagiren können. Das Resultat war indessen ein völlig verschiedenes.

Läfst man Chlorcyan in concentrirter wässeriger Lösung auf Kupfersalicylür wirken, so wird Aldehyd regenerirt, es bildet sich Chlormetall und das Cyan tritt als Cyansäure auf, welche sich in Ammoniumcarbonat umsetzt :

$$C^7H^5MO^2 + CyCl + H^2O = C^7H^6O^2 + MCl + CyHO.$$

Läfst man über Kupfersalicylür, welches in einer Röhre auf 100 bis 120° erhitzt wird, Chlorcyan streichen, so wird letzteres vollständig absorbirt, es bildet sich Cyankupfer neben einer harzigen Substanz und es destillirt ein Oel, welches beim Erkalten zu seideglänzenden Nadeln erstarrt. Letztere Substanz erwies sich als Chlorsalicylaldehyd. Die Reaction sollte hier nach der Gleichung :

$$C^6H^4\begin{cases}OM\\CHO\end{cases} + CyCl = MCy + C^6H^4\begin{cases}O.Cl\\CHO\end{cases}$$

erfolgen. Da nun dem Chlorsalicylaldehyd die Formel $C^6H^3Cl\begin{cases}OH\\CHO\end{cases}$ beizulegen ist, so müssen entweder Chlor und Wasserstoff ihre Plätze gewechselt, oder es müssen anderweitige secundäre Reactionen stattgefunden haben, etwa diejenige der wenig stabilen primären Chlorverbindung mit frei gewordenem Aldehyd :

$$C^6H^4\begin{cases}O.Cl\\CHO\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} = C^6H^3Cl\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases}.$$

Die Krystalle des Chloraldehyds waren in der That mit etwas Salicylaldehyd durchfeuchtet. Dieser Fall zeigt, dafs nicht immer aus den Resultaten der Umsetzung auf die relative Constitution der dabei entstehenden Producte geschlossen werden kann.

Florenz, 1. Februar 1869.

Ueber Natrium- und Kaliumäthylat;

von *J. A. Wanklyn.*

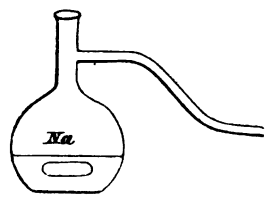
Die Aethylate der Alkalimetalle sind bis jetzt nur sehr unvollkommen untersucht worden und verdienen doch eine eingehendere Untersuchung. Jeder, welcher Gelegenheit hatte, Natriumäthylat darzustellen, mufs bemerkt haben, dafs die Menge Metall, welche man leicht zur Einwirkung auf Alkohol bringen kann, verhältnifsmäfsig klein ist; dafs die zuerst lebhafte Einwirkung des Natriums auf den Alkohol bald träge wird, und lange bevor 1 Aeq. Alkohol durch 1 Aeq. Natrium zersetzt ist, aufhört. Doch glaube ich, dafs die Chemiker gewöhnlich die schönen Krystalle, welche sich aus dem Producte der Einwirkung von Natrium auf Alkohol bilden, als Natriumäthylat mit der Formel C_2H_5ONa betrachten.

Diese Krystalle sind jedoch in Wirklichkeit eine Verbindung von Natriumäthylat mit Alkohol. Nach einer Notiz von A. Geuther und E. Scheitz *) ist ihre Zusammensetzung ausgedrückt durch die Formel $NaC_2H_5O, 2\,C_2H_6O$.

*) Ich entnehme dieſs den Chemical News vom 8. Januar 1869, welche als ihre Quelle die Jenaer Zeitschrift f. M. u. N. IV, 16 anführen.

Nach meinen eigenen Untersuchungen enthalten sogar die Krystalle noch mehr Alkohol, nämlich 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Natriumäthylat. Ich will diese Untersuchungen sogleich darlegen; aus ihnen geht auch hervor, dafs die reinen Aethylate der Alkalimetalle mit einer aufserordentlichen Stabilität begabt wird und zu den beständigsten unter den organischen Verbindungen gehören.

In folgender Weise habe ich meine Untersuchung ausgeführt. Eine kleine, etwa 75 Cubikcentimeter fassende Retorte (vergl. die beistehende Figur) wurde gereinigt, getrocknet und gewogen. Es wurde etwas frisch zerschnittenes Natrium in sie gebracht und das Gewicht desselben ermittelt. (Natrium kann mit Genauigkeit abgewogen werden, da das dünne Häutchen von Oxyd, mit welchem es sich bald bedeckt, von ganz unerheblichem Einflufs auf das Gewicht ist.) Wasserfreier Alkohol wurde dann in die Retorte gegossen, und die Einwirkung zwischen ihm und dem Natrium vor sich gehen gelassen. Der Apparat wurde dann im Wasserbade so lange erhitzt, als noch Alkohol überdestillirte, dann erkalten gelassen, getrocknet und gewogen. Der Apparat wurde dann noch einmal in das Wasserbad gebracht, wiederum abkühlen gelassen, getrocknet und gewogen. Folgende Zahlen wurden in zwei Versuchen erhalten :



	I.	II.
Gewicht d. angewendeten Natriums . .	2,2	1,160 Grm.
Menge d. zugesetzten Alkohols, . .	etwa 30 CC.	
Gewicht d. festen Productes nach dem Erhitzen auf 100°	19,95	11,192 Grm.
Nach abermaligem Erhitzen auf 100° .	19,75	

Berechnet man diese Zahlen auf Procente, so erhält man :

die Formel $NaC_2H_5O, 3C_2H_6O$ fordert			gefunden	
			I.	II.
Na	23	11,165 pC.	11,14	10,37 pC.
C_8	96			
H_{23}	23			
O_4	64			
	206.			

Die Krystalle bestehen also aus $NaC_2H_5O, 3C_2H_6O$ und vertragen eine Temperatur von 100° C. ohne Alkohol zu verlieren. Sie sind bei 100° vollkommen geschmolzen und, so lange die Luft abgeschlossen ist, ganz farblos. Bei auch nur geringem Zutritt von Luft färben sie sich braun, welche Bemerkung auch für das unten zu besprechende Kaliumäthylat gilt. In Aether sind sie nicht leicht löslich; in einer Mischung von Essigäther und Aether scheinen sie sich leichter zu lösen.

Bei Temperaturen oberhalb 100° geben die Krystalle Alkohol aus, aber ein beträchtlich hoher Hitzegrad ist dafür nöthig, dafs aller Alkohol aus ihnen ausgetrieben werde.

Die 11,192 Grm. $NaC_2H_5O, 3C_2H_6O$ aus Versuch II wurden in dem Oelbad allmälig auf 130° erhitzt, bei dieser Temperatur erhalten und dann auf 140° erhitzt. Folgende Zahlen wurden dabei erhalten :

Gewicht des angewendeten Natriums	1,160 Grm.
Gewicht des Productes bei 100° . . .	11,192 „
Gewicht des Productes bei 140° . . .	4,466 „

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für das auf 140° erhitzt gewesene Product der Natriumgehalt zu 25,98 pC. In dem alkoholfreien Aethylat ist der theoretische Procentgehalt an Natrium 33,82 pC. Es geht hieraus hervor, dafs jenes Product etwa noch 23 pC. Alkohol enthielt; und hieraus ist zu schliefsen, dafs das Natriumäthylat den Alkohol mit grofser Hartnäckigkeit zurückhält.

Steigert man die Temperatur beträchtlich viel höher, so

wird der Alkohol vollständig ausgetrieben und es bleibt reines Natriumäthylat rückständig, wie aus dem Folgenden hervorgeht :

Gewicht des angewendeten Natriums . . .	0,584 Grm.
Gewicht des Productes von der Einwirkung von Alkohol, nach längerem Erhitzen auf 190 bis 205° C.	1,694 „

Bei einem zweiten Versuche, bei welchem die Temperatur des Oelbades hoch war aber nicht gemessen wurde, ergaben sich folgende Zahlen :

Angewendetes Natrium	0,498 Grm.
Erhaltenes Aethylat	1,453 „

Wir haben somit den Procentgehalt an Natrium in dem Product

nach Versuch I : . . .	34,48
„ „ II : . . .	34,28
berechnet f. NaC_2H_5O . .	33,82

Bei 200° C. also kann reines Natriumäthylat aus den Krystallen erhalten werden. Dieses Resultat fand Bestätigung durch eine Bestimmung des Gehaltes an Alkali, welcher aus einem, der Temperatur von 200° ausgesetzt gewesenen Producte resultirte. Die (im Versuche I) aus 0,584 erhaltenen 1,694 Grm. wurden in Wasser gebracht, wo sie sich sofort zu Alkohol und Aetznatron zersetzten. Die Flüssigkeit wurde dann mit Normal-Schwefelsäure titrirt. Sie neutralisirte 25,5 CC. von der Säure, was 0,5865 Grm. Natrium in Form von ätzendem Natron anzeigt. Alles Natrium war somit in Aetznatron übergegangen, und keine organische Säure war durch die Einwirkung der hohen Temperatur auf das Natriumäthylat gebildet worden. Ein noch strengerer Beweis für die Stabilität der letzteren Verbindung bei 200° C. wird durch den folgenden Versuch gegeben.

1,3285 Grm. Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und das resultirende Natriumäthylat wurde während einiger

Zeit bei ungefähr 200° C. erhalten; das Gewicht des Productes betrug 3,862 Grm.

Procentgehalt an Natrium	gefunden	34,40
„ „ „	berechnet	33,82.

Die Menge des Alkohols, welcher bei der Destillation mit Wasser erhalten wird, wurde nun bestimmt. Es wurden 50 CC. Wasser zugesetzt und 32,713 Grm. Flüssigkeit abdestillirt, welche das specif. Gewicht 0,9868 bei 16° C. hatte und somit 8,0 pC. Alkohol enthielt. Das Gewicht des erhaltenen Alkohols bestimmt sich hieraus zu 2,616 Grm. Die Menge Alkohol, welche durch 100 Thl. der Substanz gegeben wird, beträgt also 67,7 Thl.; die Theorie verlangt für Natriumäthylat 67,65 Thl.

Ein weiterer Versuch hat gezeigt, dafs das Natriumäthylat selbst eine Temperatur von 290° C. ohne Zersetzung erträgt.

Wird Natriumäthylat nach beendigter Entwickelung von Alkoholdampf sehr stark, nämlich bis zu beginnendem Rothglühen, erhitzt, so giebt es keine wahrnehmbare Menge eines flüssigen Productes aus, sondern es verkohlt unter Entwickelung einer gewissen Menge Gas. Einige mit diesem Gas angestellte Versuche zeigten, dafs es Olefine und Kohlenoxyd nicht enthält. Das Gas besafs ein niedriges specifisches Gewicht und brannte mit einer nicht sehr leuchtenden Flamme. Es schien Sumpfgas oder ein Gemische von Sumpfgas und Wasserstoffgas zu sein. Das rückständige feste Product enthielt (wie durch Titriren ermittelt wurde) die ganze Menge des Natriums als Metall, ätzendes oder kohlensaures Natron; es hatte sich somit keine beständige Säure gebildet.

Die Gegenwart von freiem metallischem Natrium, oder möglicherweise von Kohlenstoffnatrium, wurde bewiesen durch das sehr heftige Aufbrausen, welches bei Zusatz von Wasser zu dem Rückstand eintrat. Die Anwesenheit einer beträcht-

lichen Menge von kohlensaurem Salz wurde bewiesen durch die Entwickelung von Kohlensäure, welche bei dem Titriren mit der Normalsäure statthatte. Eine beträchtliche Menge von schwarzer Kohle schied sich bei dem Auflösen des Productes in Wasser ab. Quantitativ bestimmt wurden die Menge Natrium, welche zu Aethylat umgewandelt wurde, und die des festen Productes, welches nach dem Erhitzen bis zum Rothglühen rückständig blieb.'

Angewendetes Natrium : 0,792 Grm., entsprechend Natriumäthylat C_2H_5NaO	2,342 Grm.
Rückständiges festes Product	1,588 „
Mithin flüchtiges Product	0,754 „

Das Gewicht der schwarzen Kohle, welche sich bei Behandlung des festen Rückstandes mit Wasser und Probesäure abschied und gewaschen und getrocknet wurde, betrug 0,216 Grm. Doch ist diese Zahl nur eine ungefähre, da ein geringer Verlust an schwarzer kohliger Substanz stattgehabt hatte.

Ganz reines Natriumäthylat NaC_2H_5O ist ein vollkommen weifser amorpher Körper. Es ist nicht schmelzbar, ganz im Gegensatz zu den Krystallen. Es hat ein sehr geringes specifisches Gewicht; es schwimmt auf Aether. Es ist fast unlöslich in Aether, denn 1000 Theile des letzteren lösen nicht mehr als 2 o. 3 Theile von dem Aethylat. Wie bereits angedeutet wurde, färbt es sich bei dem Aussetzen an die Luft braun; sonst kann es bis zu beträchtlich hoher Temperatur, 275° C. und vermuthlich noch höher, erhitzt werden, ohne seine weifse Farbe einzubüfsen.

Mit essigsaurem oder valeriansaurem Aethyl zeigt es ein interessantes Verhalten. Zunächst tritt Verbindung ein, und nachher, zwischen 100 und 200° C., eine reichliche Entwickelung von Alkohol.

C_2H_4NaOH	+	$C_2H_5OC_2H_3O$	=	$C_2H_4Na'''OC_2H_3O$	+	C_2H_6O.
Natrium-äthylat		essigs. Aethyl		neue Verbindung		Alkohol

Die neuen Verbindungen (bei Anwendung von essigsaurem Aethyl bildet sich eine mit dem buttersauren Natron, und bei Anwendung von valeriansauren Natron eine mit dem önanthylsauren Natron isomere Verbindung) sind der Gegenstand weiterer Untersuchungen. Sie scheinen bei Behandlung mit Wasser Alkohol und ein Natronsalz zu geben:

$$\underset{\text{neue Verbindung}}{C_2H_4Na'''OC_2H_3O} + H_2O = C_2H_6O + \underset{\text{essigs. Natron.}}{NaOC_2H_3O}$$

Kalium und Alkohol. — Kalium wirkt auf Alkohol mit äufserster Heftigkeit ein. Es bildet eine aus Kaliumäthylat und Alkohol bestehende Verbindung; wie viele Molecule Alkohol mit 1 Mol. Aethylat vereinigt sind, ist noch nicht ermittelt, aber die Existenz einer derartigen Verbindung ist aufser Zweifel gestellt. Bei hoher Temperatur, gegen 200° C. hin, entsteht das reine Aethylat. Während des Austreibens des Alkohols verhält sich die Kaliumverbindung deutlich anders als die Natriumverbindung, sofern die erstere bei viel höherer Temperatur flüssig bleibt, als die letztere.

London Institution, 21. Januar 1869.

Ueber eine neue Reihe organometallischer Verbindungen;

von *Demselben.*

Die Reaction zwischen Natriumäthylat und den Aethern der fetten Säuren (vergl. den vorhergehenden Aufsatz) zeigt auf eine recht interessante Thatsache hin. Die Verbindung, welche ich als ganz reines Natriumäthylat bezeichnet habe und die durch Erhitzen der bekannten Krystalle erhalten

wird, ist in Wirklichkeit das Oxydhydrat eines neuen organometallischen Radicals, des *Aethylennatriums:*

$Na'''(C_2H_4)'' = (NaC_2H_4)'$ Aethylennatrium;

$\left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)'\\ H\end{matrix}\right\}O$ Aethylennatriumoxydhydrat;

$\left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)'\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ essigsaures Aethylennatrium;

$\left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)'\\ C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$ valeriansaures Aethylennatrium;

$\left.\begin{matrix}(NaC_5H_{10})'\\ C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$ valeriansaures Amylennatrium.

Die Salze des Aethylennatriums werden erhalten durch Erhitzen des Oxydhydrates mit einem geeigneten Aether; z. B.

$$\left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

essigs. Aethyl — essigs. Aethylennatrium — Alkohol

Alle Verbindungen, deren Formeln oben angegeben sind, sind erhalten worden. Man wird bemerken, dafs unter diesen Formeln sich auch eine einer Amylennatrium-Verbindung findet. Ohne Zweifel sind die Reactionen ganz allgemein stattfindende; und ich zweifle auch nicht daran, dafs alle Olefine fähig sind, analoge Verbindungen zu bilden.

Die characteristische Eigenschaft dieser neuen Classe organometallischer Verbindungen der Alkalimetalle ist, dafs sie bei dem Behandeln mit Wasser Alkohol geben; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}(NaC_2H_4)\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left.\begin{matrix}Na\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + C_2H_6O.$$

Wie bereits bemerkt wurde, ist das essigsaure Aethylennatrium mit dem buttersauren Natron isomer; die Bildung von Alkohol und essigsaurem Natron bei der Einwirkung von Wasser auf die erstere Verbindung zeigt, dafs in ihr das Olefin mit dem Alkalimetall und nicht mit dem in der Verbindung enthaltenen Säurerest vereinigt ist.

Ich glaube, dafs das Natrium sich in den neuen Verbindungen in einem weniger condensirten Zustande befindet, als in den gewöhnlichen Natriumsalzen, und dafs an der oben beschriebenen Reaction zwei Molecule der neuen Verbindung betheiligt sind:

$$2\begin{matrix}(NaC_2H_4)\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O + 2H_2O = \begin{matrix}Na_2\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\Big\}O_2 + 2C_2H_6O.$$

Das so sehr niedrige specifische Gewicht des Aethylennatrium-Oxydhydrates (dieses specifische Gewicht ist kleiner als das des gewöhnlichen Aethers) ist sehr merkwürdig und spricht zu Gunsten dieser Ansicht.

Eine Vergleichung der verschiedenen bekannten Natriumverbindungen führt mich dazu, das Natrium als ein trivalentes Element zu betrachten. Es gehört zu der Stickstoff- und Arsen-Familie.

Beispiele für die trivalente Natur des Natriums werden gegeben durch die Doppelverbindung des Zinkäthyls mit Natriumäthyl, durch das Natriumtriacetyl und die jetzt besprochenen Verbindungen:

$$Na'''\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\|\\Zn''C_2H_5\end{matrix}; \quad Na'''(C_2H_3O)_3; \quad Na'''\begin{matrix}C_2H_4\\OH\end{matrix}; \quad Na'''\begin{matrix}C_2H_4\\OC_2H_3O\end{matrix} \text{ u. s. w.}$$

Die gewöhnlichen Natriumsalze besitzen, wie ich glaube, eine complicirtere Zusammensetzung; die des Natriumchlorids wäre z. B. auszudrücken durch die Formel $\begin{matrix}Na'''\\\|\\Na'''\end{matrix}\Big\}Cl_2$. Kurz: das Stickoxydul verdeutlicht die Verbindungsart, welche mir auch den gewöhnlichen Natriumsalzen zuzukommen scheint.

London Institution, 7. Februar 1869.

Ueber die Derivate des Propans;

von *Carl Schorlemmer.*

Der primäre Propylalkohol war zur Zeit, als ich die vorliegende Untersuchung anfing, so gut wie unbekannt. Nach Chancel ist derselbe in gewissen Fuselölen enthalten; diese Angabe erschien jedoch sehr zweifelhaft, als es Mendelejeff nicht gelang, diesen Körper aus einem von Chancel selbst erhaltenen Präparate abzuscheiden*). Eben so wenig Erfolg hatten synthetische Versuche; wo der Theorie nach der primäre Alkohol auftreten sollte, bildete sich der secundäre**), so dafs sogar Zweifel aufstiegen, ob erstere Verbindung überhaupt existenzfähig sei***). Ich konnte diese Ansicht nicht theilen und dadurch wurde ich veranlafst, die folgende Untersuchung auszuführen. In einer vorläufigen Notiz über dieselbe habe ich schon berichtet, dafs es mir gelang, den primären Alkohol zu erhalten†). Zu der nämlichen Zeit wurde derselbe von Fittig††) in einem Fuselöle nachgewiesen, und neuerdings hat ihn Linnemann durch Synthese erhalten†††).

Der Gedankengang, welcher mich bei meiner Arbeit leitete, war folgender. Es kann nur Ein Kohlenwasserstoff C_3H_8 existiren, wenn die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms gleichwerthig sind, eine Annahme, welche als die wahrscheinlichste erscheint und zu der sich wohl jetzt die Mehrzahl der Chemiker bekennt. Der Kohlenwasser-

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 25.

**) Linnemann u. Siersch, diese Annalen CXLIV, 137; Butlerow u. Ossokin, daselbst CXLV, 257.

***) Daselbst CXLV, 271.

†) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 49.

††) Daselbst IV, 44.

†††) Diese Annalen CXLVIII, 251.

stoff C_3H_8, das Propan, mufs sich dadurch erhalten lassen, dafs man das Jod im secundären Propyljodid durch Wasserstoff ersetzt, und dieses Propan sollte, wenn man Chlor darauf einwirken läfst, primären Propylchlorid geben, analog den anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen. Wie ich in der oben erwähnten Notiz angegeben habe, entsteht in der That, wenn Chlor in Gegenwart von Jod auf Propan einwirkt, dieses Chlorid; bei Chlor allein dagegen bildete sich, wie es mir schien, das secundäre Chlorid. Ich habe mich jedoch seitdem davon überzeugt, dafs die Einwirkung von Chlor ganz dieselbe ist, einerlei ob Jod zugegen oder nicht; als erstes Substitutionsproduct entsteht immer primäres Propylchlorid. Der Grund, warum ich bei meinen ersten Versuchen ein Gemenge von primärem und secundärem Chlorid erhielt, war, dafs ich ein Propan anwandte, welches stark mit Dämpfen von Isopropyljodid beladen war.

Um reines Propan darzustellen, bringt man Isopropyljodid mit Zinkdrehspänen und verdünnter Salzsäure in ein Kölbchen, welches mit einer Gasleitungsröhre versehen ist, und taucht dasselbe in kaltes Wasser; die Gasentwickelung geht langsam aber regelmäfsig voran.

Kühlt man das Gefäfs nicht ab, so erhitzt sich der Inhalt sehr rasch und man erhält ein Gas, welches stark mit Dämpfen von Isopropyljodid verunreinigt ist. Aber auch das Gas, welches sich langsam und in der Kälte entwickelt hat, enthält stets Dämpfe des Jodids, von welchen es sich, besonders bei der Darstellung gröfserer Mengen, nur schwierig vollständig befreien läfst. Um es möglichst rein zu erhalten, wurde es erst mit rauchender Schwefelsäure, dann mit einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure und zuletzt mit Kalilauge gewaschen. Als Gasometer diente eine grofse tubulirte Glasglocke, deren Tubulus mit einem Korke verschlossen war, durch welchen eine Zuleitungsröhre ging; die Glocke war

in einer gröfseren umgestürzten Glocke aufgehängt und mit einer concentrirten Kochsalzlösung gefüllt. Im zerstreuten Tageslichte wurden abwechselnd Propan und Chlor eingeleitet; die Substitutionsproducte sammelten sich als ölige Schichte auf der Oberfläche der Salzlösung an, und die Glocke füllte sich nach und nach mit einem Gemenge von überschüssigem Propan, demselben und dem Chlor beigemengter Luft und Dämpfen der leichter flüchtigen Chlorverbindungen. Um die letzteren, welche hauptsächlich aus Propylchlorid bestanden, zu gewinnen, wurde das Gas durch eine, von einer Kältemischung umgebene U-Röhre geleitet, wo sich das Chlorid verdichtete. Sodann wurde der Tubulus der Glocke mit einem Korke versehen, durch welchen eine kurze, weite, an beiden Enden offene Glasröhre ging, und in die äufsere Glocke so viel Kochsalzlösung gegossen, dafs die auf der Oberfläche der Sperrflüssigkeit schwimmenden Chloride in diese Röhre eintraten und so leicht mit einer Pipette weggenommen werden konnten.

Nachdem durch Wiederholung dieses Verfahrens eine gröfsere Menge des chlorirten Productes erhalten worden war, wurde dasselbe mit Wasser gewaschen und über Aetzkali getrocknet. Durch fractionirte Destillatton liefs sich daraus eine im Verhältnifs zur Gesammtmenge geringe Quantität einer Flüssigkeit abscheiden, deren Siedepunkt bei 42° bis 46° lag. Es ist diefs das primäre Propylchlorid.

0,0975 Grm. dieses Chlorids gaben 0,1730 Silberchlorid und 0,0050 Silber, entsprechend 0,0444 Chlor.

Berechnet für C_3H_7Cl	Gefunden
45,2	45,5.

Um zu constatiren, dafs diese Verbindung wirklich das primäre Chlorid ist, wurde es in den Alkohol übergeführt. Zu diesem Ende wurde Alles, was unter 80° siedete, mit Kaliumacetat und Eisessig in zugeschmolzenen Röhren einige

Stunden auf 200° erhitzt, wodurch es in Propylacetat übergeführt wurde, eine dem gewöhnlichen Essigäther sehr ähnliche Flüssigkeit, auf deren Reindarstellung ich verzichtete, da dieselbe ohne grofsen Verlust an Material zu erleiden nicht ausführbar war. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt, destillirt, und das Destillat mit Kalilauge mehrere Stunden lang auf 120° erhitzt. Diese Flüssigkeit wurde sodann destillirt und nochmals rectificirt. Ein Theil dieses Rectificates wurde in der Kälte mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure zusammengebracht, wobei unter Erwärmung ein starker Aldehydgeruch auftrat, sich aber kein Gas entwickelte. Als auf weiteren Zusatz der Oxydationsflüssigkeit der Geruch verschwunden war, wurde beinahe zur Trockne abdestillirt, das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der feste Rückstand wurde in einer Retorte mit so viel verdünnter Schwefelsäure übergossen, dafs ungefähr ein Viertel der vorhandenen Säure frei wurde, dieselbe abdestillirt, der Rückstand wieder mit derselben Menge von Schwefelsäure destillirt und durch Wiederholung dieses Verfahrens die Säure in vier Fractionen freigemacht. Eine jede derselben wurde durch Kochen mit Silbercarbonat in das Silbersalz übergeführt, welches sich beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln ausschied. Am Schönsten waren die Krystalle der zwei ersten Fractionen ausgebildet; die der beiden letzten waren etwas undeutlicher. Die Silbersalze wurden zuerst über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet, und das Silber durch Glühen bestimmt.

Erste Fraction:	0,2350	gaben	0,1404	Silber	=	59,74 pC.
Zweite „	0,2420	„	0,1450	„	=	59,91 „
Dritte „	0,1676	„	0,1002	„	=	59,78 „
Vierte „	0,2124	„	0,1264	„	=	59,51 „
				Im Mittel		59,73 „

Silberpropionat enthält 59,67 pC.

Auch das Bleisalz der Säure habe ich dargestellt; dasselbe war nicht zum Krystallisiren zu bringen, sondern trocknete zu einer gummiartigen Masse ein; es zeigte demnach ganz die Eigenschaften des Bleipropionates.

Es hatte sich also nur Propionsäure gebildet und die alkoholische Flüssigkeit konnte nur den primären Propylalkohol enthalten. Um denselben zu isoliren, sättigte ich die übergebliebene Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat und trocknete die sich abscheidende Flüssigkeitsschicht zuerst über geschmolzenem Kaliumcarbonat und dann über Aetzbaryt. Dieselbe war kein reiner Propylalkohol; sie fing schon bei 80° an zu kochen und der Siedepunkt stieg langsam bis 96°. Durch einige fractionirte Destillationen liefs sie sich in einen kleineren, zwischen 80° bis 85° siedenden und einen gröfseren, über 90° siedenden Antheil zerlegen. Was zwischen 92° und 96° überging, besafs die Zusammensetzung des Propylalkohols.

0,2238 Grm. Substanz gaben 0,4098 Kohlensäure und 0,2675 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_3	36	60	59,8
H_8	8	13,33	13,3
O	16	26,67	—
	60	100,00	

Ich habe diesen Alkohol bis jetzt nicht weiter untersucht, da derselbe keinesfalls ganz rein ist und ich nur eine geringe Menge davon besitze.

Was die zwischen 80° u. 84° siedende Flüssigkeit betrifft, so scheint dieselbe ein acetalartiger Körper zu sein. Natrium hat keine Einwirkung darauf; durch Erwärmen mit diesem Metalle läfst sich dieselbe daher frei von Propylalkohol bekommen. Die kleine Menge reichte nur zu zwei Analysen aus, welche die Formel $C_5H_{12}O_2$ wahrscheinlich machen.

1) 0,2500 Grm. Substanz gaben 0,2725 Wasser und 0,2580 Kohlensäure.

2) 0,2755 Grm. Substanz gaben 0,2950 Wasser; die Kohlensäurebestimmung ging verloren.

	Berechnet		Gefunden 1)	2)
C_5	60	57,69	57,60	—
H_{12}	12	11,53	12,11	11,93
O_2	32	30,78	—	—
	104	100,00		

Woraus diese Substanz entstanden ist, oder wie sie sich überhaupt gebildet hat, ist mir ganz unklar.

Aufser primärem Propylchlorid bilden sich, wenn Chlor auf Propan einwirkt, und zwar in vorherrschender Menge, chlorreichere Verbindungen, deren Siedepunkt bis über 200° steigt. Aus denselben gelang es mir nur einen constant siedenden Körper abzuscheiden; es ist diefs eine bei 94° bis 99° siedende Flüssigkeit; dieselbe bildet die Hauptmenge des chlorirten Productes und hat die Zusammensetzung $C_3H_6Cl_2$.

0,1600 Grm. Substanz gaben 0,3970 Silberchlorid und 0,0050 Silber, entsprechend 0,0998 Chlor.

Berechnet für $C_3H_6Cl_2$	Gefunden
62,8 Cl.	62,4 Cl.

Diese Verbindung ist identisch mit Propylenchlorid; nicht allein der Siedepunkt stimmt mit dem dieses Körpers überein, sondern auch alle Reactionen. Erhitzt man sie längere Zeit mit Kaliumacetat und Eisessig in zugeschmolzenen Röhren, so tritt Zersetzung ein, und der Röhreninhalt liefert bei der Destillation ein hochsiedendes Acetat, welches durch Kochen mit Kalilauge leicht zersetzt wird. Das Destillat von dieser Flüssigkeit, dessen letzter Antheil zwischen 180° u. 190° übergeht, besitzt den rein süfsen Geschmack des Propylglycols. Ich habe nicht versucht, dieses Glycol rein zu erhalten, sondern vorgezogen, seine Constitution durch Oxydation nachzuweisen. Eine verdünnte wässerige Lösung von Chromsäure wirkt auf dasselbe schon in der Kälte heftig ein; Kohlensäure entwickelt sich in reichlicher Menge und es

macht sich besonders im Anfange der Reaction ein starker Geruch nach Aldehyd bemerkbar. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit wurde ein stark saures Destillat erhalten, welches alle Reactionen der Essigsäure zeigte und aus dem durch Kochen mit Silbercarbonat ein Silbersalz, erhalten wurde, welches in den bekannten flachen Nadeln des Silberacetats krystallisirte.

0,3013 Grm. dieses Silbersalzes hinterliefsen beim Glühen 0,1935 Silber.

Silberacetat enthält	Gefunden
64,67 aq.	64,2 aq.

Die Oxydationsproducte, Essigsäure und Kohlensäure, beweisen wohl mit Genüge, dafs das von mir erhaltene Glycol das gewöhnliche Propylglycol war und folglich das Chlorid identisch mit Propylenchlorid ist.

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich eine allgemeine Methode, secundäre Alkohole in primäre überzuführen, indem secundäre Jodide mit Zink und Salzsäure behandelt sich in Kohlenwasserstoffe umwandeln, welche dann mit Chlor zusammengebracht primäre Chloride liefern. Wichtiger als diese Reaction und von der gröfsten Bedeutung für die Theorie der Substitution erscheint mir die Beobachtung, dafs das zweite Substitutionsproduct des Propans Propylenchlorid ist, welchem die Structur CH_3-$CHCl$-CH_2Cl zukommt, was man um so weniger hätte erwarten sollen, als Aethan unter diesen Umständen bekanntlich Aethylidenchlorid CH_3-$CHCl_2$ liefert. Jedenfalls steht diese Thatsache im Widerspruch mit den bis jetzt aufgestellten Theorieen der Substitution.

In einer zweiten Mittheilung werde ich über die chlorreicheren Producte der Einwirkung von Chlor auf Propan berichten.

Untersuchungen über Dimethyl;

von *W. H. Darling**).

Nachdem Schorlemmer nachgewiesen hatte, dafs das durch Electrolyse von Essigsäure erhaltene Dimethyl durch Einwirkung von Chlor in Aethylchlorid übergeführt wird**), und dafs dasselbe Chlorid ebenso aus Aethan entsteht***), konnte wohl über die Identität dieser zwei Kohlenwasserstoffe kein Zweifel mehr sein. Es erschien jedoch von Interesse, diese Versuche in gröfserem Mafsstabe zu wiederholen, um das Chlorid in den Alkohol und andere Aethylverbindungen überzuführen. Von Schorlemmer dazu aufgefordert, unternahm ich, das Dimethyl verschiedener Darstellungsarten und dessen Abkömmlinge näher zu untersuchen.

Als die geeignetste Methode, um gröfsere Mengen von Dimethyl darzustellen, erschien die von Schützenberger†); derselbe giebt an, dafs wenn man Baryumdioxyd mit Essigsäureanhydrid erwärmt, sich ein Gas entwickelt, welches aus Kohlensäure und reinem Dimethyl bestehe; zufolge nachstehender Gleichung:

$$2\,\left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\}O + BaO_2 = \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\} + 2\,CO_2.$$

Ich fand jedoch, dafs immer eine heftige Explosion stattfand, wenn man, wie Schützenberger angiebt, die Mischung erhitzte. Um dieses zu vermeiden, mischte ich das Dioxyd mit reinem trockenem Quarzsand. Es hatte diefs den gewünschten Erfolg, wenn man die schnell eintretende heftige

---

*) Inauguraldissertation zur Erlangung der Dalton-Scholarship Owens College, Manchester.

**) Diese Annalen CXXXI, 76.

***) Daselbst CXXXII, 234.

†) Daselbst CXXXVII, 38.

Reaction, ohne das Gefäfs abzukühlen, vorangehen liefs. Kühlte man aber von Anfang an ab, so fand nach kurzer Zeit eine heftige Explosion statt, welche ohne Zweifel durch gebildetes Acetylperoxyd verursacht wurde.

Zu einer Operation wog ich 20 Grm. Anhydrid in ein kleines Kölbchen, schüttete darauf ein inniges Gemenge von 20 Grm. Baryumdioxyd und 40 Grm. trockenen Quarzsand. Das Gas wurde in einem grofsen Gasometer aufgefangen und von da zur Reinigung durch Natronlauge und Schwefelsäure geleitet. Das gereinigte Gas brannte mit einer schwach leuchtenden Flamme. Um Chlor darauf einwirken zu lassen, wurden grofse weifse Glasflaschen von 2,5 Liter Inhalt zur Hälfte mit dem Gas, und die andere Hälfte im Dunklen mit Chlor gefüllt und dann dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt. Die gebildeten Substitutionsproducte wurden nach dem von Schorlemmer angegebenen Verfahren aufgesammelt. Die Ausbeute war eine aufserordentlich geringe; aus dem mit 450 Gramm Phosphor dargestellten Essigsäureanhydrid wurden nur 25 CC. einer Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt zwischen 40° und 80° lag. Das Gas konnte hiernach keinesfalls reines Dimethyl sein; um seine Zusammensetzung kennen zu lernen wurde es der Analyse unterworfen. Zuerst wurde es mit Kupferchlorür auf Kohlenoxyd untersucht.

	Volum	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Gas (feucht)	122,7	0,7151	14,0	83,47
N. d. Absorption (trocken)	116,65	0,7273	17,0	79,86

Das Gas enthält hiernach 3,61 Volum Kohlenoxyd.

Eine zweite Absorptionsanalyse wurde mit rauchender Schwefelsäure ausgeführt, um die Gegenwart von Olefinen nachzuweisen.

	Volum	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Gas (trocken)	116,65	0,7273	17,0	79,86
Nach Absorption (trocken)	119,40	0,7082	18,0	79,32

Die rauchende Schwefelsäure absorbirte also 0,54 Vol.

Das nun rückständige Gas konnte nur aus Sumpfgas und Dimethyl bestehen; um diese zwei Bestandtheile zu bestimmen wurde es der eudiometrischen Verbrennung unterworfen.

	Volum	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck.
Angewandtes Gas (feucht)	203,5	0,1684	18,0	32,16
N. Zulassung v. Luft (feucht)	527,1	0,4783	19,4	235,4
Nach Zulassung v. Sauerstoff	618,5	0,5647	21,5	323,8
Nach d. Explosion (feucht)	551,5	0,4992	20,2	256,4
Nach der Absorption der Kohlensäure (trocken)	495,2	0,4658	16,2	217,8

Angewandtes Gas	32,16 = A
Contraction	67,40 = C
Kohlensäure	38,60 = B

1 Volum Dimethyl giebt bei der Verbrennung 2 Volume Kohlensäure und 2,5 Volume Contraction, und 1 Volum Sumpfgas giebt 1 Volum Kohlensäure und 2 Volume Contraction. Nennen wir nun die Menge des ersten Gases y und die des zweiten x, so erhalten wir die Gleichungen:

$$x + y = A$$
$$x + 2y = B$$
$$y = B - A \qquad x = 2A - B.$$

Die Zahlenwerthe in diese Gleichungen eingeführt, gaben:

$$x + y = 32{,}16 \qquad x + 2y = 38{,}6$$
$$y = 38{,}6 - 32{,}16 \qquad x = 64{,}32 - 38{,}6$$
$$y = 6{,}44 \qquad x = 25{,}72$$

Eine dritte Gleichung erhält man aus der Contraction C:

$$2x + \frac{5y}{2} = C \qquad x + y = A$$
$$y = 2(C - 2A) \qquad x = A - 2(C - 2A)$$

und hieraus durch Einführung der Zahlenwerthe:

$$y = 6{,}16 \qquad x = 26{,}00,$$

und als Mittel dieser Resultate:

$$y = 6{,}30 \qquad x = 25{,}86$$

Das Gas hat hiernach folgende Zusammensetzung:

Kohlenoxyd	3,58	4,29
Olefine	0,54	0,63
C_2H_6	15,49	18,57
CH_4	63,84	76,51
	83,45	100,00

Es folgt hieraus, dafs, wenn Baryumdioxyd auf Essigsäureanhydrid einwirkt, nicht eine so einfache Reaction stattfindet, als wie Schützenberger angiebt, sondern das Gas der Hauptmenge nach aus Sumpfgas besteht.

Ich versuchte nun mir reines Dimethyl nach dem von Frankland angegebenen Verfahren darzustellen, wobei ich die Anweisungen benutzte, welche Schöyen für die Darstellung von reinem Diäthyl giebt*).

Das auf der Oberfläche durch eine Feile rauhgemachte Zink wurde mit der erforderlichen Menge von Methyljodür, welches mit einem gleichen Volume vollkommen trockenen Aethers gemischt war, in mit einer Capillarspitze versehenen starken Glasröhren so lange auf 130° erhitzt, bis alles Zink verschwunden war. Die Spitze der erkalteten Röhre wurde dann mit der Löthrohrflamme erweicht, um etwa gebildetes Sumpfgas entweichen zu lassen, wieder zugeschmolzen und die Röhre wieder mehrere Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde sie in eine Kältemischung gesteckt, und mit einer über die Spitze gezogenen dickwandigen Caoutchoucröhre mit einem Gasometer verbunden, welcher mit einer concentrirten Salzlösung gefüllt war; die Spitze wurde mit einer Zange abgebrochen, worauf das Gas mit einer solchen Heftigkeit in den Gasometer strömte, dafs ein Theil des flüssigen Röhreninhaltes mit übergerissen wurde und in Berührung mit Wasser Zinkoxyd ausschied, indem stets noch etwas freies Zinkmethyl vorhanden war, dessen vollständige Zersetzung fast unmöglich erscheint. Das so erhaltene Dimethyl wurde zur Reinigung durch rauchende Schwefelsäure und Kalilauge geleitet und dann wie oben angegeben mit Chlor behandelt, wobei eine Flüssigkeit erhalten wurde, welche bei 11° anfing zu sieden; der Siedepunkt stieg langsam bis

*) Diese Annalen CXXX, 233.

80°. Die Ausbeute war ebenfalls gering, was ohne Zweifel der Beimischung von Sumpfgas zuzuschreiben ist, welches durch Zersetzung des übergerissenen Zinkmethyls sich gebildet hatte. Das über Quecksilber gesammelte Gas ist, wie die Analyse zeigt, reines Dimethyl.

	Volum	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandtes Gas	145,62	0,1205	11°,0	16,71
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	283,87	0,2563	11°,8	69,74
Nach Zulassung von Luft (feucht)	539,23	0,5075	11°,3	262,3
Nach der Explosion . . .	495,06	0,4637	11°,5	220,3
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	456,53	0,4268	11°,9	186,8
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	579,12	0,5461	13°,2	301,8
Nach der Explosion (trocken)	476,92	0,4351	11°,4	199,4.

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas	16,71	—
Contraction	42,30	41,77
Kohlensäure	33,50	33,42.

Da zur Bereitung gröfserer Mengen von Dimethyl sich auch diese Methode nicht als praktisch erwies, so stellte ich mir dasselbe nun durch Electrolyse von Kaliumacetat dar. Das Gas wurde durch Kalilauge, rauchende Schwefelsäure, über mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und zuletzt nochmals durch Kalilauge geleitet; es war fast geruchlos und brannte mit schwach leuchtender Flamme.

Die Analyse desselben gab folgende Resultate :

	Volum	Druck	Temp.	Vol. bei 0° u. 1 M. Druck
Angewandtes Gas (feucht) . .	183,48	0,1402	8°,5	24,94
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	333,41	0,3919	8°,0	127,00
Nach Zulassung v. Luft (feucht)	567,52	0,5221	8°,5	287,50
Nach der Explosion (feucht) .	505,38	0,4591	9°,2	224,70
Nach Absorption d. Kohlensäure (trocken)	447,58	0,4156	12°,3	173,90.

	Gefunden	Berechnet
Angewandtes Gas	24,94	—
Contraction	62,80	62,35
Kohlensäure	50,80	49,83.

Aus diesem reinem Dimethyl stellte ich mir gegen 100 Gramme der gemischten Chloride dar. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, müssen das Gas sowohl als das Chlor rein und namentlich frei von Luft sein, indem sich sonst wenig oder keine Flüssigkeit in der Vorlage verdichtet, sondern durch den Luftstrom mit fortgerissen wird. Dasselbe wurde schon von Schorlemmer beobachtet, und es erklärt sich vielleicht hieraus die Beobachtung von Kolbe und Frankland, dafs sich bei — 18° keine Flüssigkeit verdichtete.

Durch wiederholte fractionirte Destillation wurde das erhaltene Product in zwei Theile zerlegt; der erste unter und der zweite über 30° siedend. Das erste Destillat gab durch weitere Fractionirung reines Aethylchlorid mit dem Siedepunkte 11° bis 13° und dem specifischen Gewichte 0,9253 bei 0°. Nach Pierre ist das specifische Gewicht dieser Verbindung bei derselben Temperatur 0,9241.

Das unter 30° siedende Chlorid wurde durch Erhitzen mit Eisessig und Kaliumacetat in zugeschmolzenen Röhren in das Acetat verwandelt. Dasselbe, über Calciumchlorid getrocknet und über gebrannte Magnesia rectificirt, siedete bei 74° bis 75°5. Nach Kopp kocht diese Verbindung unter Normaldruck bei 74°,3.

Um aus dem Acetat den Alkohol darzustellen, wurde es mit krystallisirtem Barythydrat in zugeschmolzenen Röhren 1 bis 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit Potasche versetzt und der abgeschiedene Alkohol erst über geschmolzenem Kaliumcarbonat und dann über Aetzbaryt getrocknet. Nachdem die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen

hatte, wurde abdestillirt; sie fing bei 78°,1 an zu sieden und ging vollständig über, ehe das Thermometer 79° zeigte. Nach Kopp siedet der Aethylalkohol unter Normaldruck bei 78°,4 und hat bei 6° das specifische Gewicht 0,8044; ich fand für das letztere bei derselben Temperatur die Zahl 0,8030.

Der so dargestellte Alkohol zeigte einen nur sehr schwachen Geruch, was mit der Beobachtung von Mendelejeff übereinstimmt*).

Die Analyse ergab folgende Resultate :

1) 0,2384 Grm. gaben 0,5375 Kohlensäure und 0,3314 Wasser.
2) 0,5533 Grm. gaben 1,0481 Kohlensäure und 0,6480 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C_2	24	52,17	51,56	51,66
H_6	6	13,04	12,99	13,02
O	16	34,79	—	—
	46	100,00.		

Die erhaltenen Zahlen stimmen nicht sehr gut mit der Berechnung; der Grund hiervon liegt in der Schwierigkeit, eine so flüchtige Flüssigkeit vollständig zu verbrennen. Dumas und Boullay gaben an, dafs sie, um gute Resultate zu erhalten, zum mindesten einen Gramm Alkohol nehmen mufsten, während bei Aether eine noch gröfsere Menge erforderlich war**).

Der Alkohol, welcher noch in der Potaschelösung und im geschmolzenen Carbonate enthalten war, wurde daraus durch Destillation abgeschieden und mit einem Gemische von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt. Nachdem der starke Aldehydgeruch, welcher zuerst auftrat, verschwunden war, wurde die Flüssigkeit zur Trockne destillirt und das saure Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt. Durch Ein-

*) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 257.

**) Ann. chim. phys. [2] XXXVI, 299.

dampfen der Lösung schied sich Natriumacetat in langen Nadeln aus; die davon getrennte Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure destillirt und aus dem Destillat durch Kochen mit Silbercarbonat das Silbersalz dargestellt, welches sich beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung in langen flachen Nadeln ausschied; es wurde über Schwefelsäure getrocknet und der Silbergehalt durch Glühen bestimmt:

1) 0,4142 Grm. hinterliefsen 0,2633 Silber.
2) 0,5095 Grm. gaben 0,3274 Silber.
3) 0,3650 Grm. eine Stunde bei 100° getrocknet gaben 0,2349 Silber.
4) 0,2483 Grm. zwei Tage lang bei 100° getrocknet gaben 0,1640 Silber.

	Gefunden			
Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	1)	2)	3)	4)
64,67	64,80	64,25	64,36	64,60.

Die Substitutionsproducte, welche über 30° siedeten, bestanden der Hauptmenge nach aus Monochloräthylchlorid; bei der fractionirten Destillation gingen zwei Drittel zwischen 57° und 59° über, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

1) 0,5206 Grm. enthielten 0,3691 Chlor.
2) 0,4491 Grm. enthielten 0,3186 Chlor.
3) 0,4292 Grm. eine Woche lang über Aetzkali getrocknet enthielten 0,3010 Chlor.

	Gefunden		
Berechnet für $C_2H_4Cl_2$	1)	2)	3)
71,73 Cl	70,89	70,94	71,76.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab 1,198 bei 6°,5. Nach Regnault, welcher diese Verbindung zuerst dargestellt hat, siedet dieselbe bei 64° und hat bei 17° das specifische Gewicht 1,174*).

*) Ann. chim. phys. [2] LXXI, 355.

Beilstein hat nachgewiesen, dafs Monochloräthylchlorid identisch ist mit Aethylidenchlorid, welches bekanntlich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aldehyd erhalten wird*). Aethylidenchlorid siedet, wie Wurtz angiebt, bei 58° bis 59°, und dasselbe hat nach Geuther bei 4°,3 das specifische Gewicht 1,189, welche Zahlen mit den von mir gefundenen übereinstimmen. Der höhere Siedepunkt, welchen Regnault beobachtete, rührt, wie schon Beilstein bemerkt hat, offenbar davon her, dafs sein Chlorid noch chlorreichere Producte enthielt.

Ueber die dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung;

von *J. E. Reynolds* **).

Wenn eine wässerige Lösung von cyansaurem Ammonium nur zur Trockne eingedampft wird, so erleidet das Salz bekanntlich eine isomere Umwandlung und giebt es einen Körper, welcher seinen Eigenschaften nach mit dem gewöhnlichen Harnstoff identisch ist. Die Umwandlung, welche bei diesem durch Wöhler entdeckten merkwürdigen Vorgange statt hat, wird von den Chemikern, welche den Harnstoff als Carbamid oder als ein Diamid, in welches das zweiatomige Radical $(CO)''$ oder Carbonyl an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff eingetreten ist, betrachten, gewöhnlich in folgender Art erklärt :

*) Diese Annalen CXIII, 110.

**) Journal of the Chemical Society, new series, VII, 1.

$$\left.\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \left.\begin{matrix}(CO)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Cyans. Ammonium — Harnstoff

Cyansaures Ammonium und sulfocyansaures Ammonium (Schwefelcyanammonium) sind bekanntlich Salze von sehr ähnlicher Constitution, und die letztere Verbindung sollte also auch, bei dem Erhitzen, eine dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung geben:

$$\left.\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\right\}S \quad = \quad \left.\begin{matrix}(CS)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Sulfocyans. Ammonium — Neuer Harnstoff o. Sulfocarbamid

In dem letzteren Falle würde das Radical (CS)″ an der Stelle des Carbonyls in dem gewöhnlichen Harnstoff stehen.

Bei der grofsen Wahrscheinlichkeit, dafs diese Umwandlung sich bewirken lasse, ist die Einwirkung der Wärme auf das sulfocyansaure Ammonium durch Liebig, Völckel und andere Chemiker zum Gegenstande besonderer Untersuchungen gemacht worden, aber mit negativen Resultaten in Beziehung auf die Entdeckung des schwefelhaltigen Harnstoffs. In noch neuerer Zeit hat Hofmann in der Verfolgung seiner schätzbaren Untersuchungen über die zusammengesetzten Ammoniake auf indirectem Wege eine Anzahl von Substitutionsproducten des schwefelhaltigen Harnstoffs dargestellt, obgleich auch dieser ausgezeichnete Chemiker den letzteren Körper nicht isolirte, sondern die Ansicht angenommen zu haben scheint, dafs sulfocyansaures Ammonium die dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung sei, welche jedoch eine besonders ausgesprochene salzartige Constitution besitze *).

In der vorliegenden Mittheilung will ich zeigen, dafs die dem Harnstoff entsprechende Schwefelverbindung nicht nur

*) Proceedings of the Royal Society IX, 274.

direct aus dem sulfocyansauren Ammonium dargestellt werden kann, sondern dafs sie sich in beträchtlichen Mengen nach einem Verfahren erhalten läfst, welches demjenigen ganz ähnlich ist, welches Wöhler für die künstliche Darstellung des gewöhnlichen oder sauerstoffhaltigen Harnstoffs entdeckt hat.

Eine aufmerksame Erwägung, in welchen Punkten das cyansaure und das sulfocyansaure Ammonium sich ähnlich sind und sich verschieden verhalten, war genügend, mich davon zu überzeugen, dafs die gröfsere Stabilität des letzteren Salzes das hauptsächlichste Hindernifs für die moleculare Umlagerung der darin enthaltenen Bestandtheile abgebe. Wir sind mit der Thatsache vertraut, dafs man eine wässerige Auflösung des cyansauren Ammoniums nur bei der Siedetemperatur zur Trockne einzudampfen hat, um dieses Salz vollständig zu gewöhnlichem Harnstoff umzuwandeln. Die Temperatur des siedenden Wassers ist also dafür genügend, bei dem cyansauren Salze isomere Umwandlung zu bewirken. Aber das sulfocyansaure Salz bleibt bei dieser Behandlung ungeändert, und wenn es auch unter gewöhnlichen Umständen sich bei 100° C. nicht verändert, so wird es doch, wenn für sich auf etwa 180° C. erhitzt, leicht zersetzt. Ich wurde durch diese Betrachtungen dazu geleitet, die Einwirkung der Hitze auf das sulfocyansaure Ammonium innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen genauer zu untersuchen, und bin dafür durch die Isolirung der bis jetzt noch nicht dargestellten Schwefelverbindung, welche dem Harnstoff entspricht, reichlich belohnt worden.

Das Verfahren, welches nach meiner Erfahrung das beste Resultat giebt, ist das folgende.

Etwa 500 Grm. *gut getrocknetes* sulfocyansaures Ammonium werden in einen Kolben von angemessener Gröfse gebracht; ein Thermometer wird dann eingeführt und das

Ganze allmälig*) in einem Oelbade auf etwa 170° C. zwei Stunden lang erhitzt. Ich will hier gelegentlich bemerken, dafs der Schmelzpunkt des vollkommen trockenen Salzes bei wiederholten Versuchen mit grofsen Quantitäten der Substanz bei 159° C. statt bei 147° C. befunden wurde, welche letztere Temperatur als Schmelzpunkt in den Lehrbüchern angegeben ist; der Irrthum der letzteren Angabe beruht wahrscheinlich darauf, dafs das zum Versuch angewendete Präparat noch etwas Feuchtigkeit enthielt. Wird die Temperatur der geschmolzenen Masse sorgfältig auf nahezu 170° C. erhalten, so bildet sich nur wenig Schwefelammonium und kaum eine Spur Schwefelkohlenstoff. Wenn die Masse hinreichend lang im Schmelzen erhalten wurde, so läfst man sie erkalten, und wenn die Temperatur auf 100° gesunken ist, so behandelt man die Masse mit einem gleichen Gewichte warmen Wassers (von 80° C.); ist Alles gelöst, so filtrirt man die Lösung auf einmal durch einen kleinen baumwollenen Pfropf, um eine stets in kleiner Menge sich bildende schwarze Substanz abzuscheiden, und läfst krystallisiren.

Nach einigen Stunden giebt die Flüssigkeit eine reichliche Ausscheidung schöner langer seideartiger Krystalle, welche manchmal in bemerkenswerther Weise an einander hängen. Die Krystalle werden nun von der Flüssigkeit getrennt und zwischen Fliefspapier gepreſst, und dann aus einer möglichst kleinen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt. Der neue Harnstoff krystallisirt nun in schönen Prismen aus, welche aber nicht dicker sind als eine gewöhnliche Nähnadel. Wegen der Hartnäckigkeit, mit welcher das sulfocyan-

*) Wird das vollkommen trockene sulfocyansaure Ammonium sehr rasch bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so scheint sich ein, Linnemann's Sulfocyansäure-Anhydrid analoger Körper zu bilden, wie ich an einem anderen Orte angegeben habe.

saure Salz dem neuen Körper anhängt, bedarf es mehrfachen Umkrystallisirens, bis derselbe im reinen Zustand erhalten wird.

In den im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystallen sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten. Bei der Anwesenheit eines beträchtlichen Gehaltes an Stickstoff und an Schwefel ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten für die Bestimmung des Kohlenstoffs; doch ist glücklicherweise diese von weniger Wichtigkeit als sonst, da alle die anderen Bestandtheile directe Bestimmung zulassen. — Nach mehrfachen Versuchen ergab sich das folgende Verfahren als das für diesen Fall geeignetste. Es wurde jedesmal eine 85 bis 90 Centimeter lange Verbrennungsröhre angewendet. In diese wurde zuerst eine einige Centimeter lange Lage von reinem chromsaurem Blei eingefüllt, dann ein inniges Gemische der Substanz mit warmem chromsaurem Blei und das zum Ausspülen des Mörsers angewendete Salz, so dafs diefs zusammen eine etwa 30 Centimeter lange Lage ausmachte; eine etwa 15 Centimeter lange Lage von reinem chromsaurem Blei wurde nun vorgelegt und ein poröser Stab aus Kupfer in den vordersten Theil der Röhre eingeschoben. Dieser Stab wurde in der Art erhalten, dafs ein feines Gewebe aus Kupferdraht dicht, und ohne eine innere Höhlung zu lassen, zu einem porösen Cylinder gewickelt wurde. Der so dargestellte Stab wurde zuerst in der Luft erhitzt und dann wie gewöhnlich in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt; wenn er den vorderen Theil der Verbrennungsröhre genau ausfüllte, sicherte er die vollständige Reduction der während der Verbrennung gebildeten Oxydationsstufen des Stickstoffs. Die Verbrennung wurde *sehr langsam* geleitet, und die Temperatur der vorderen Lage von reinem chromsaurem Blei niemals über beginnende Roth-

glühhitze gesteigert. — Auf diese Art wurden Resultate erhalten, welche der Formel $CH_4N_2S = \begin{matrix}(CS)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\Big\}N_2$ entsprechen:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	15,789	15,886	
Wasserstoff	5,263	5,330	5,166
Stickstoff	36,843	36,891	
Schwefel	42,105	42,235	42,068
	100,000.		

Diese Formel findet ihre Bestätigung in den Analysen mehrerer gut characterisirter Verbindungen des neuen Harnstoffs.

Der letztere bildet entweder lange dünne Krystalle oder sehr kurze dicke Prismen; die einen wie die anderen gehören dem rhombischen System an. Die Krystalle zerfliefsen in mäfsig trockener Luft nicht; sie sind leicht löslich in Wasser und in Alkohol, wenig löslich in Aether. In welcher Form der neue Harnstoff aus seiner Lösung in Alkohol oder in Wasser erhalten wird, ist vorzugsweise abhängig von der An- oder Abwesenheit von Verunreinigungen. Die Lösung schäumt schwach bei dem Schütteln; sie reagirt neutral und hat einen etwas bitteren Geschmack.

Wird der neue Harnstoff mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 140° C. erhitzt, so wird er wieder zu sulfocyansaurem Ammonium umgewandelt, wie aus der intensiven rothen Färbung zu ersehen ist, welche die Flüssigkeit bei dem Zusatz eines Eisenoxydsalzes annimmt. Der neue Harnstoff giebt, wenn er ganz rein ist, mit Eisenoxydsalz keine Färbung.

Wird diese neue Verbindung mit Kaliumhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden lang auf 100° C. erhitzt, so giebt sie Ammoniak, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, kohlensaures und etwas sulfocyansaures Kalium. Die

wesentliche Zersetzung, welche bei der Einwirkung von Alkali statthat, kann ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$(CS)''H_4N_2 + 2H_2O = 2NH_3 + CO_2 + H_2S.$$

Die Zersetzung durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure ist der vorhergehenden ganz ähnlich.

Bei dem Kochen des neuen Harnstoffs mit verdünnter Salpetersäure wird der Schwefel leicht zu Schwefelsäure oxydirt. Salpetrigsaure und unterchlorigsaure Salze lassen Stickstoff aus dem Harnstoff austreten. Auch bei der Behandlung des letzteren mit einem grofsen Ueberschufs von übermangansaurem Kalium und Alkali nach Wanklyn und Gamgee's Verfahren*) wird Stickstoff frei gemacht und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt.

Der Schmelzpunkt des neuen Harnstoffs liegt bei 149° C. Wird diese Verbindung auf Platinblech mäfsig erhitzt, so schmilzt sie und verflüchtigt sich dann ohne zu schmelzen oder einen Rückstand zu hinterlassen. Wird sie in einer geschlossenen Röhre erhitzt, so schmilzt sie, kocht dann auf,

*) Journal of the Chemical Society, new series, VI, 25. Bei den Versuchen von Wanklyn und Gamgee wurde Harnstoff oder ein Ammoniaksalz oder Acetamid mit übermangansaurem Kali, Aetzkali und Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen erhitzt. Die Resultate waren: Harnstoff läfst bei Einwirkung eines grofsen Ueberschusses von übermangansaurem Kali bei Gegenwart von viel Aetzkali seinen ganzen Gehalt an Stickstoff im freien Zustand austreten; bei Einwirkung von weniger übermangansaurem Kali auf Harnstoff wird ein Theil des Stickstoffs des letzteren frei, ein anderer zu Salpetersäure. Ammoniak, als salzsaures oder schwefelsaures Salz angewendet, wird bei der Einwirkung eines grofsen Ueberschusses von übermangansaurem Kali und Aetzkali vollständig zu Salpetersäure oxydirt. Acetamid verhält sich dem Ammoniak entsprechend. Diese Reactionen haben bei Temperaturen oberhalb 100° statt. *D. R.*

entwickelt Schwefelammonium, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak (?); das Gemische schwärzt sich rasch, aber bei fortgesetztem Erhitzen destillirt ein gelbes Oel über und eine weifse Masse bleibt als Rückstand in der Röhre. Der Rückstand hat grofse Aehnlichkeit mit Liebig's Hydromellon.

Setzt man zu einer fast gesättigten wässerigen Lösung des neuen Harnstoffs einen Ueberschufs von farbloser Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, so erhält man eine schön krystallisirte *Salpetersäureverbindung*, die bei Gegenwart von Salpetersäure nur wenig löslich ist. Eine gewisse Menge dieser Verbindung wurde dargestellt und von Salpetersäure durch wiederholtes Pressen zwischen Fliefspapier, bis die Krystalle fast ganz trocken waren, befreit; zuletzt wurde die Verbindung in einem Strome von trockener Luft*) rasch getrocknet und sofort der Analyse unterworfen, da sie sich rasch zersetzt.

Nachdem ich mich von der Beständigkeit des Moleculs des schwefelhaltigen Harnstoffs überzeugt hatte, fand ich, dafs der Gehalt an demselben in Verbindungen sich genau durch Ermittelung der anwesenden Menge Schwefel und Berechnung der entsprechenden Menge des Harnstoffs bestimmen lasse. So wurde für die meisten der folgenden Analysen verfahren. Für die Salpetersäureverbindung wurde die Zusammensetzung der Formel $(CS)''H_4N_2 . HNO_3$ entsprechend gefunden:

	berechnet		gefunden	
$(CS)''H_4N_2$	76	54,67	54,22	54,39
HNO_3	63	45,33	—	—
	139	100,00.		

*) Ich versuchte, etwa 6 Grm. der Salpetersäureverbindung im leeren Raume über Schwefelsäure zu trocknen, aber nach einigen Stunden zersetzte sich das Ganze plötzlich unter schwacher Explosion.

Es gelang mir nicht, eine Chlorwasserstoffverbindung dieses Harnstoffs zu erhalten. 1,0039 Grm. der trockenen letzteren Substanz, in einem Strome von wasserfreiem Chlorwasserstoffgas zwei Stunden lang, erst ohne und dann mit Anwendung von Wärme erhalten, veränderten sich dabei nicht in sichtbarer Weise und hatten nur um 0,0103 Grm. an Gewicht zugenommen.

Es ist mir bisher auch noch nicht gelungen, eine Oxalsäureverbindung darzustellen.

Eine *Goldverbindung* erhält man in folgender Weise. Wird einer gesättigten wässerigen Lösung des neuen schwefelhaltigen Harnstoffs eine fast neutrale Lösung von Goldchlorid sehr allmälig zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit bald gelb. Auf Zusatz von jedem Tropfen der Goldlösung entsteht ein röthlicher Niederschlag, welcher sich rasch wieder auflöst. Man hat mit dem Zusatz einzuhalten, wenn bei erneutem Zufügen die Goldlösung nicht mehr *rasch* entfärbt wird. Die Flüssigkeit giebt bei langsamem Verdampfen schöne perlglänzende monoklinometrische Krystalle, die durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Dieselben enthalten den neuen Harnstoff, Chlor und Gold. Die Zusammensetzung ergab sich (der Gehalt an Schwefel wurde zu 16,66 pC. gefunden) :

	berechnet		gefunden	
Au	196,0	51,13	51,09	51,02
Cl	35,5	9,24	9,42	(aus d. Diff.)
2 (CSH_4N_2)	152,0	39,63	39,56	
	383,5	100,00.		

Ich habe daraufhin dieser Verbindung die ungewöhnliche Formel

$$\left.\begin{matrix}(CS)''H_4N_2\\(CS)''H_4N_2\\Cl\end{matrix}\right\}Au$$

beigelegt, und es wird sich sogleich ergeben, dafs die Zusammensetzung einer von den Platinverbindungen die Richtigkeit meiner Ansicht über die Constitution dieses schönen Salzes bestätigt. Alle Harnstoffe, mit welchen wir bekannt sind, besitzen mehr oder weniger deutlich ausgesprochene basische Eigenschaften und unter gewissen Umständen auch die Eigenschaften einer schwachen Säure; aber der hier beschriebene neue Harnstoff ist, glaube ich, der erste, welcher deutlich hervortretende saure Eigenschaften und entsprechend schwachen basischen Character zeigt.

Für die Darstellung der jetzt besprochenen Goldverbindung ist zu beachten, dafs der Harnstoff im Ueberschusse vorhanden sein mufs, denn wenn die Goldlösung überschüssig vorhanden ist, entsteht ein röthlich-gelber Niederschlag, welcher sich so rasch zersetzt, dafs es unmöglich war, ihn in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Ziehen wir indessen die Constitution der eben beschriebenen stabileren Verbindung in Betracht, so scheint einiger Grund für die Vermuthung da zu sein, dafs für die rothe Verbindung sich die Formel

$$\left.\begin{matrix}(CS)''H_4N_2\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right\}Au$$

ergeben würde, wenn man sie in einem für die Untersuchung genügend reinen Zustand erhalten könnte.

Platinverbindungen. — Mehrere Platinverbindungen lassen sich erhalten, und Eine derselben ist für den neuen Harnstoff höchst characteristisch; ich habe sie deshalb sorgfältig untersucht.

Setzt man eine Lösung von Platinchlorid, welche möglichst wenig freie Säure enthält, zu einer schwach überschüssigen Lösung des schwefelhaltigen Harnstoffs, so bildet sich ein voluminöser, stark krystallinischer, rother Niederschlag. Das Aussehen desselben ist bemerkenswerth, und

unter dem Mikroscope zeigt sich die Verbindung gut characterisirt durch das eigenthümliche federartige Aussehen der langen prismatischen Krystalle. Der in der angegebenen Art hervorgebrachte Niederschlag mufs rasch, erst mit Wasser und dann mit Alkohol, gewaschen werden. Nachdem man ihn zwischen Fliefspapier gepreſst hat, ist er rasch bei einer, 80° C. nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen. Diese Platinverbindung zersetzt sich leicht, wenn sie im feuchten Zustande während einiger Zeit gelassen wird, aber ganz trocken und von Platinchlorid vollständig befreit läfst sie sich ganz gut aufbewahren.

Für diese Verbindung schien es mir angemessen, dafs nicht nur der Schwefel- und der Platingehalt bestimmt, sondern durch hinzukommende Ermittelung des Gehaltes an Stickstoff und Chlor das Fortbestehen des Moleculs des schwefelhaltigen Harnstoffs directer nachgewiesen werde. Die Analysen von verschiedenen Präparaten dieser Verbindung ergaben Zahlen, welche der Formel $PtCl_3S_2N_4C_2H_9$ entsprechen :

	berechnet		gefunden	
Pt	197,0	43,15	43,18	42,94
Cl_3	106,5	23,33	22,62	
S_2	64,0	14,03	13,95	
N_4	56,0	12,26	12,22	
C_2	24,0	5,26	—	
H_9	9,0	1,97	—	
	456,5	100,00.		

Diese analytischen Resultate führen also zu der Formel

$$\left.\begin{matrix}(CS)''H_4N_2\\(CS)''H_4N_2\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Pt^{IV}HCl,$$

welche eine, der der gleich gut bestimmten Goldverbindung entsprechende Constitution ausdrückt.

Wenn man, anstatt eine nahezu neutrale Lösung von Platinchlorid zu einem Ueberschusse des schwefelhaltigen Harnstoffs in wässeriger Lösung zu setzen, die letztere zu einem Ueberschusse von Platinchloridlösung, welche freie Chlorwasserstoffsäure enthält, setzt, so entsteht zunächst wenig oder gar kein Niederschlag, und erst nach einiger Zeit scheidet sich allmälig ein schmutzig-brauner Niederschlag aus, welcher sich nur schwierig von überschüssigem Platinchlorid befreien läfst. Ein in dieser Art dargestelltes und bis zu beginnender Zersetzung ausgewaschenes, dann getrocknetes Präparat gab 52,38pC. Platin. Die Formel

$$\left.\begin{matrix}(CS)''H_4N_2\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Pt$$

verlangt 51,97 pC. Platin. Wenn indessen auch es ziemlich wahrscheinlich ist, dafs diese Formel der schmutzig-braunen Platinverbindung wirklich zukommt, so will ich doch die Aufstellung dieser Formel nur als eine Vermuthung betrachtet wissen, da die zuletzt besprochene Substanz und noch zwei andere Platinverbindungen, welche der neue Harnstoff bilden kann, weiterer Untersuchung bedürfen. Ich habe nur noch hinzuzufügen, dafs es mir nicht gelungen ist, eine Platinverbindung zu erhalten, welche dem gewöhnlichen Doppelsalz dieses Metalles entspräche.

Silberverbindung. — Wird eine Lösung von salpetersaurem Silber mit einer des neuen Harnstoffs vermischt und das Gemische erhitzt, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder auf, aber Schwefelsilber scheidet sich rasch in Flocken ab, wenn nicht etwas freie Salpetersäure zugegen ist. Wird die, freie Säure enthaltende klare heifse Lösung erkalten gelassen, so bildet sich eine Masse von zusammenhängenden seidenartige Nadeln, welche gesammelt und nach dem möglichst vollständigen Ablaufen der Flüssig-

keit aus Wasser, welches freie Salpetersäure enthält, umkrystallisirt werden. Nachdem die Krystalle gut ausgepreſst worden sind, muſs das Austrocknen derselben rasch in einem Strome von trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollendet werden. Selbst bei Beachtung dieser Vorsichtsmaſsregeln ist es unmöglich, eine geringe Zersetzung zu vermeiden, da die Anwesenheit einer kleinen Menge Salpetersäure für die Stabilität der Verbindung wesentlich zu sein scheint. — Die Analysen ergaben Zahlen, welche leidlich gut zu der Formel

$$2\,(CS)''H_4N_2 . Ag_2O + 4\,H_2O$$

stimmen :

	berechnet		gefunden	
$2\,(CS)''H_4N_2$	152	33,33	32,63	
$2\,Ag$	216	47,36	46,80	46,33
O	16	19,31	—	
$4\,H_2O$	72			
	456	100,00.		

Wird diese Verbindung in einer Glasröhre mäſsig erhitzt, so entweicht Wasser, und bei stärkerem Erhitzen erfolgt eine schwache Explosion unter Bildung von Schwefelsilber und Entstehung eines krystallinischen Sublimats.

Die Leichtigkeit, mit welcher der neue schwefelhaltige Harnstoff seinen Schwefelgehalt an Silber oder ein anderes Metall in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit abgiebt, lieſs mich versuchen, ob die neue Verbindung in den gewöhnlichen oder sauerstoffhaltigen Harnstoff gemäſs der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}(CS)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + Ag_2O = \left.\begin{matrix}(CO)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + Ag_2S$$

umgewandelt werden könne. Zu dem Ende wurden Mengen des schwefelhaltigen Harnstoffs und von feuchtem Silberoxyd, welche der vorhergehenden Gleichung entsprachen, mit etwas

Wasser eine halbe Stunde lang mäfsig erhitzt. Die Lösung wurde dann von dem entstandenen Schwefelsilber abfiltrirt. Die Flüssigkeit hinterliefs bei dem Abdampfen einen ziemlich zerfliefslichen krystallinischen Rückstand, welcher in Alkohol aufgelöst wurde; bei dem Verdampfen der alkoholischen Lösung wurden prismatische Nadeln erhalten. Als zu einer Lösung der Krystalle in Wasser Liebig's Probeflüssigkeit, die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in Wasser, gesetzt wurde, entstand augenblicklich ein weifser Niederschlag, welcher bei dem Zusatz einer Chlornatriumlösung verschwand. Eine wenig lösliche Oxalsäureverbindung und eine Salpetersäureverbindung wurden gleichfalls dargestellt. Aus diesen Beobachtungen folgere ich, dafs der in der vorliegenden Abhandlung beschriebene schwefelhaltige Harnstoff bei der Behandlung mit Silberoxyd gewöhnlichen Harnstoff und Schwefelsilber giebt.

Ein, nur wenig bekanntes Verfahren zur Darstellung von Carbamid besteht darin, eine Lösung von sulfocyansaurem Ammonium mit Silberoxyd zu erhitzen, und gewöhnlich betrachtet man die folgende Gleichung als den hierbei statthabenden Vorgang ausdrückend:

$$\left.\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\right\}S + Ag_2O = \left.\begin{matrix}(CO)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + Ag_2S\ ^*).$$

Es liegt uns jetzt genügender Grund vor, zu glauben, dafs diese Gleichung den Vorgang nur unvollkommen ausdrückt, sofern sich kaum daran zweifeln läfst, dafs in der ersten Phase der Reaction der schwefelhaltige Harnstoff entsteht und auf diesen dann das Silberoxyd in der bereits angegebenen Weise einwirkt.

---

*) So in Naquet's Lehrbuch der Chemie.

Das Interesse, welches sich vom physiologischen Standpunkt aus an die Umwandlung des neuen schwefelhaltigen Harnstoffs in die bekannte Sauerstoffverbindung knüpft, ist so grofs, dafs ich hierüber noch besondere Untersuchungen anzustellen beabsichtige.

Quecksilberverbindungen. — Verschiedene Verbindungen des schwefelhaltigen Harnstoffs mit Quecksilberoxyd und den Salzen desselben scheinen zu existiren; ich will von ihnen hier nur Eine besprechen.

Als eine fast neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (Liebig's Probeflüssigkeit) einer etwas verdünnten Lösung des schwefelhaltigen Harnstoffs zugesetzt wurde, entstand nicht sofort ein Niederschlag, sondern schliefslich schied sich ein krystallinischer Körper aus, welcher gewaschen und getrocknet eine annähernd der Formel

$$2\,(CS)''H_4N_2 . 3\,Hg''O . 3\,H_2O$$

entsprechende Zusammensetzung ergab:

	berechnet		gefunden	
$2\,(CS)''H_4N_2$	152	17,79	15,46	
$3\,Hg''O$	648	75,88	76,35	76,2
$3\,H_2O$	54	6,33	—	
	854	100,00.		

Die oben gegebene Formel dürfte die diesem Körper wirklich zukommende sein, da ich Grund habe zu glauben, dafs derselbe bei längerem Waschen Harnstoff und Wasser verliert und zu der Verbindung

$$(CS)''H_4N_2 . 4\,Hg''O$$

wird.

Bei einem grofsen Ueberschusse von salpetersaurem Quecksilberoxyd scheint die Verbindung

$$\left.\begin{matrix} N_2O_5 \\ (CS)''H_4N_2 \\ (CS)''H_4N_2 \end{matrix}\right\} 3\,Hg''O$$

gebildet zu werden*). Aber ich verfolge diesen Gegenstand hier nicht weiter, da die Zusammensetzung einiger dieser metallhaltigen Salze speciellere Untersuchung erfordert und genügender Beweis dafür bereits gegeben wurde, dafs die für den neuen schwefelhaltigen Harnstoff erhaltene Formel die richtige ist.

Allgemeine Bemerkungen. — Es ist aus den vorstehenden Angaben leicht zu entnehmen, dafs der in dieser Abhandlung beschriebene neue Harnstoff die Stelle einnehmen mufs, welche bisher dem sulfocyansauren Ammonium zugestanden wurde, während dieses letztere Salz in die ihm zukommende Stellung als die wirklich dem cyansauren Ammonium chemisch analoge Verbindung zurücktritt.

Diese Aenderung der Anschauungsweise wird nothwendig, da einige Chemiker, in Anbetracht dafs Liebig und Völckel die Umwandlung des sulfocyansauren Ammoniums in den schwefelhaltigen Harnstoff nicht gelang, diese beiden Verbindungen als wirklich identisch constituirte Verbindungen betrachtet haben.

Betrachten wir den sauerstoffhaltigen Harnstoff als Carbamid $\left.\begin{matrix}(CO)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, so müssen wir den schwefelhaltigen Harnstoff als Sulfocarbamid $\left.\begin{matrix}(CS)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$ betrachten, und wir haben dann diese neue Verbindung als den primären für die folgenden zusammengesetzten Harnstoffe, welche nach einander von Hofmann bei seinen schönen Untersuchungen über die Polyammoniake entdeckt worden sind :

---

*) Die oben angenommene Ausdrucksweise ist deshalb angewendet, um die Beziehung der Verbindung zu einem der basischen salpetersauren Salze des Quecksilberoxyds zu zeigen, mit welchen uns die Untersuchungen von R. Kane bekannt gemacht haben.

Sufocarbamid . . . . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Allylsulfocarbamid . . . . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$

Allylnaphtylsulfocarbamid . . . . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\C_3H_5\\C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Aethylallylsulfocarbamid . . . . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\C_2H_5\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Phenylsulfocarbamid . . . . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$

Diphenylsulfocarbamid . . . . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\C_6H_5\\C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

Phenylallylsulfocarbamid . . . . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\C_6H_5\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$

Wir können dieser Liste von Körpern, welche als Derivate des neuen Harnstoffs zu betrachten sind, auch das complicirt zusammengesetzte Amid hinzufügen, welches Hofmann durch Behandlung des sulfocyansauren Allyls mit Triäthylphosphin erhielt :

Allyltriäthylsulfocarbophosphamid . . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\C_3H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix},$

und die analoge Verbindung :

Phenyltriäthylsulfocarbophosphamid . . $\left.\begin{matrix}(CS)''\\C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N.\\P\end{matrix}$

Ich möchte hier noch bemerken, dafs mehrere interessante Fragen, welche die Constitution der oben erwähnten Gruppe zusammengesetzter Harnstoffe betreffen, jetzt eine

befriedigendere Beantwortung zulassen, nachdem wir mit dem Ausgangsglied für diese Reihe bekannt geworden sind.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne die Voraussagung zu wagen, dafs der schwefelhaltige Harnstoff sich auch bei der Einwirkung der Hitze auf sulfocarbaminsaures Ammoniak bilden möge. Basaroff*) ist es vor Kurzem gelungen, Kolbe's Vermuthung zu realisiren, dafs carbaminsaures Ammonium einfach durch Entziehung von Wasser gewöhnlichen Harnstoff geben werde, sofern der letztgenannte Chemiker den Harnstoff nicht als Carbamid, sondern vielmehr als das Amid der Carbaminsäure betrachtet. Drücken wir die bei dem Erhitzen von carbaminsaurem Ammonium vor sich gehende Umwandlung entsprechend Kolbe's Ansicht durch die Gleichung

$$\underset{\text{Carbamins. Ammonium}}{(CO)''\begin{matrix}H_2N\\NH_4\end{matrix}\}O} = H_2O + \underset{\text{Harnstoff}}{(CO)''\begin{matrix}H_2N\\H_2\end{matrix}\}N}$$

aus, so würde sulfocarbaminsaures Ammonium in entsprechender Weise:

$$\underset{\text{Sulfocarbamins. Ammonium}}{(CS)''\begin{matrix}H_2N\\NH_4\end{matrix}\}S} = H_2S + \underset{\text{neuer Harnstoff}}{(CS)''\begin{matrix}H_2N\\H_2\end{matrix}\}N}$$

den schwefelhaltigen Harnstoff geben. Ich habe wenig Zweifel daran, dafs bei sorgfältig ausgeführtem Versuch sich diese Voraussagung bestätigen werde.

---

*) Journ. of the Chemical Society, new series, VI, 194; diese Annalen CXLVI, 142.

Ueber den Hydroxylharnstoff;

von Dr. *W. F. C. Dresler* und Dr. *R. Stein* *).

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyansäure entsteht ein Körper $N_2CH_4O_2$, der seiner Bildung und Zusammensetzung nach als Hydroxylharnstoff zu betrachten ist. Die Darstellung desselben ist im Princip nicht verschieden von derjenigen anderer substituirter Harnstoffe, bei der Ausführung sind indessen einige Schwierigkeiten durch besondere Vorsichtsmafsregeln zu überwinden.

Mischt man concentrirte Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Kaliumcyanat (nach der bekannten Methode von Wurtz dargestellt), so tritt sofort starke Erwärmung und damit verbundene Ammoniakbildung und Gasentwickelung ein. Bei den ersten Versuchen wurde das gebildete Kaliumsulfat durch absoluten Alkohol ausgefällt und die alkoholische Lösung vorsichtig verdunstet. Es blieb ein krystallinischer Rückstand, der meist vorzugsweise aus gewöhnlichem Harnstoff bestand, neben welchem wechselnde Quantitäten verschiedener anderer Körper zu erkennen waren; nur einmal gelang es, einen dieser letzteren, der unten beschrieben werden soll, rein darzustellen; Hydroxylharnstoff konnte nicht isolirt werden.

Es wurden darauf wieder äquivalente Mengen von Hydroxylaminsulfat und Kaliumcyanat getrennt von einander in möglichst wenig Wasser gelöst, die Erwärmung beim Mischen durch Abkühlen mit Schneewasser und sehr allmäliges Zu-

*) Herr Dr. Dresler und Herr Dr. Stein haben getrennt von einander gearbeitet; die gegenseitige Ergänzung der erhaltenen Resultate liefs eine gemeinsame Mittheilung geeigneter erscheinen.
W. Lossen.

sammengiefsen möglichst vermieden, dann sofort absoluter Alkohol zugesetzt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt, und die Lösung mit absolutem Aether versetzt. Dadurch schied sich zunächst eine syrupartige Schichte ab, welche von der ätherischen Lösung getrennt, dann wiederholt in absolutem Alkohol gelöst und wieder mit Aether gefällt wurde; als ein erneuerter Zusatz von Aether keine Flüssigkeit mehr abschied, sondern nur noch eine Trübung bewirkte, die sich allmälig zu Krystallen vereinigte, wurden alle ätherischen Lösungen zusammengegossen, mit noch etwas Aether versetzt, nach dem Klarwerden der Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Krystallpulver (a) getrennt, und im Wasserbad bei möglichst niedriger Temperatur auf ein kleines Volumen verdampft. Beim Erkalten schied sich ein grau gefärbtes Krystallpulver ab, welches mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, dann aus heifsem absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schieden sich kleine Rosettchen ab (b); die Mutterlauge lieferte eine zweite, etwas weniger reine Krystallisation. Sowohl das Krystallpulver a, als die Krystalle b erwiesen sich bei der Analyse als ziemlich reiner Hydroxylharnstoff:

Krystallpulver a:

1) 0,2692 Grm. gaben 0,1650 Kohlensäure und 0,1438 Wasser.

2) 0,2858 Grm. gaben 94 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 22° und 756^{mm} Druck.

3) Das Krystallpulver wurde nochmals in absolutem Alkohol gelöst, aus dieser Lösung durch Aether gefällt: 0,1885 Grm. gaben 0,1159 Kohlensäure und 0,0972 Wasser.

Krystalle b:

4) 0,1966 Grm. gaben 0,1182 Kohlensäure und 0,0945 Wasser.

5) 0,2292 Grm. (zweite Krystallisation) gaben 0,1397 Kohlensäure und 0,1198 Wasser.

6) 0,2741 Grm. (zweite Krystallisation) gaben 89 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 19°,5 und 749,5^{mm} Druck.

	Berechnet für $N_2CH_4O_2$		Dresler			
			1 u. 2)	3)	4)	5 u. 6)
N_2	28	36,84	37,0	—	—	36,82
C	12	15,79	16,72	16,77	16,39	16,62
H_4	4	5,26	5,94	5,73	5,34	5,81
O_2	32	42,11	—	—	—	—
	76	100,00.				

Der bei sämmtlichen Analysen etwas zu hoch gefundene Kohlenstoff beweist, dafs der Hydroxylharnstoff nicht ganz rein war.

Die im Vorgehenden beschriebene Methode lieferte eine im Verhältnifs zum angewandten Hydroxylaminsalz sehr geringe Ausbeute an Hydroxylharnstoff. Aufserdem erwies dieselbe sich als wenig zuverlässig, indem bei einer möglichst genauen Wiederholung der Darstellung die Isolirung des etwa gebildeten Hydroxylharnstoffs von den reichlich vorhandenen Nebenproducten (meistentheils Harnstoff) nicht einmal gelang.

Es wurde daher anstatt des schwefelsauren das salpetersaure Hydroxylamin angewandt, welches in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Es ist nicht nothwendig, dieses äufserst zerfliefsliche und sehr schwer krystallisirende Salz krystallisirt darzustellen, sondern man zersetzt die dem anzuwendenden Kaliumcyanat äquivalente Menge Hydroxylaminsulfat mit Baryumnitrat, dampft die Lösung des Hydroxylaminnitrats Anfangs auf dem Wasserbad, schliefslich bei sehr gelinder Temperatur bis zum Syrup ein, indem man darauf achtet, dafs keine, Zersetzung des Salzes anzeigende Gasentwickelung eintritt, löst den Syrup in der zwei bis dreifachen Menge völlig absoluten Alkohols, kühlt diese Lösung auf — 10 bis — 15° ab und setzt dann die Lösung des Kaliumcyanats in möglichst wenig kaltem Wasser portionenweise zu. Sobald durch diesen Zusatz die Temperatur des Gemisches

auf + 5 bis + 10° steigt, hält man mit dem Zusetzen der Kaliumcyanatlösung inne und setzt dasselbe erst fort, nachdem das Gemisch wieder auf etwa — 10° abgekühlt ist. So gelingt es, die Lösungen des Hydroxylaminsalzes und Kaliumcyanats zu mischen, ohne dafs eine erhebliche Gas- oder Ammoniakentwickelung eintritt. Eine Probe der vom ausgeschiedenen Salpeter möglichst schnell abfiltrirten Lösung wird mit absolutem Aether vermischt; scheidet sich dadurch eine wässerige Schicht ab, so ist vor dem Zusetzen von Aether zu der Hauptmenge der alkoholischen Lösung zu letzterer noch mehr absoluter Alkohol zuzusetzen, und zwar soviel, dafs durch Aether nur mehr ein krystallinischer Niederschlag (wesentlich Salpeter) entsteht. Dann erst wird die Hauptmenge des Aethers, etwa das $1^1/_2$-fache Volum der alkoholischen Lösung, zugesetzt, die nochmals filtrirte Lösung auf dem Wasserbad bei gelinder Temperatur auf ein kleines Volum gebracht, und der beim Erkalten sich ausscheidende Hydroxylharnstoff aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Abfiltriren der alkoholischen Lösung vom Salpeter und das Zusetzen von Aether mufs so rasch als möglich geschehen; in einem Fall, in welchem das letztere versäumt wurde, zeigte die anscheinend unzersetzt aus der Kältemischung herausgenommene alkoholische Lösung, nachdem sie eine Sommernacht hindurch gestanden hatte, einen sehr starken Ammoniakgeruch, und der beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure erhaltene Rückstand bestand fast nur aus gewöhnlichem Harnstoff, vermischt mit kleinen Mengen eines weiter unten zu beschreibenden Kaliumsalzes.

Bei der Analyse des aus salpetersaurem Hydroxylamin erhaltenen Hydroxylharnstoffs wurden folgende Resultate erhalten:

0,4995 Grm. gaben 0,2960 Kohlensäure und 0,2485 Wasser.

0,4835 Grm. gaben 160 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 24° und 757,5^{mm} Druck.

	Berechnet für $N_2CH_4O_2$		Stein
N_2	28	36,84	36,99
C	12	15,79	16,16
H_4	4	5,26	5,53
O_2	32	42,11	—
	76	100,00.	

Der Hydroxylharnstoff ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem, weniger leicht in kaltem Alkohol. Beim Erkalten heifs gesättigter alkoholischer Lösungen wurde er in kleinen Nadeln oder in Rosettchen erhalten, durch hinreichenden Zusatz von Aether zu der kalten concentrirten alkoholischen Lösung in mikroscopischen rhombischen Blättchen mit abgestumpften spitzen Winkeln. Die Lösungen sind indifferent gegen Lackmuspapier. Er schmilzt bei 128° (Stein), bei 130° (Dresler); wird er im Schmelzen erhalten, so zersetzt er sich unter Gasentwickelung, welche allmälig sehr stürmisch wird; unter den entweichenden Gasen ist Kohlensäure und Ammoniak. Der nach Beendigung der Gasentwickelung bleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch; er besteht wesentlich aus gewöhnlichem Harnstoff, vermischt mit anderen Substanzen, deren Menge zur Untersuchung zu gering war. Wird weiter erhitzt, so bilden sich natürlich die Zersetzungsproducte des gewöhnlichen Harnstoffs, wesentlich Cyanursäure und Ammoniak. — Die Entstehung des gewöhnlichen Harnstoffs aus dem Hydroxylharnstoff ist wohl in der Weise zu erklären, dafs der Hydroxylharnstoff bei circa 130° zerfällt in Cyansäure und Hydroxylamin; letzteres zersetzt sich gleichzeitig wesentlich in Stickstoff, Ammoniak und Wasser. Mit dem Ammoniak vereinigt sich Cyansäure zu Harnstoff, und zwar theils mit dem aus

dem Hydroxylamin entstehenden Ammoniak, theils mit weiteren Mengen, die durch Einwirkung des Wassers auf einen anderen Theil der Cyansäure entstehen.

Durch kochende Kalilauge wird der Hydroxylharnstoff unter Ammoniakentwickelung, durch rothe rauchende Salpetersäure unter starker Gasentwickelung zersetzt. — Seine Lösungen zeigen ähnliche reducirende Wirkungen wie die Lösungen des Hydroxylamins. Eine mit Silbernitrat versetzte Lösung wird direct nicht gefällt, trübt sich jedoch nach kurzer Zeit durch ausgeschiedenes Silber; durch Erwärmen entsteht ein Silberspiegel, Ammoniakzusatz bewirkt ebenfalls sofort Reduction. — Quecksilberoxyd wird beim Kochen mit der Lösung des Hydroxylharnstoffs zu metallischem Quecksilber reducirt unter Gasentwickelung; die abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst beim Verdunsten keinen Rückstand. — Kaliumbichromat wird ebenfalls reducirt, besonders leicht, wenn etwas Schwefelsäure zugesetzt wird. — Eine mit Kupfersalz und etwas Kalilauge versetzte Lösung scheidet Kupferoxydul ab. Kocht man überschüssiges Kupferoxyd mit Hydroxylaminlösung, so scheidet die heifs filtrirte hellgrüne Lösung beim Erkalten einen hellgrünen flockigen Niederschlag ab. — Die Lösung des Hydroxylharnstoffs wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt; in wässeriger Lösung verschwindet die Färbung bald beim Stehen, rascher noch durch Kochen; in alkoholischer Lösung ist sie bleibend und bei Ueberschufs von Eisenchlorid fast schwarz oder in sehr verdünnten Lösungen dunkelgrün. Zusatz von Salz- oder Salpetersäure zerstört sofort alle Färbungen.

Salze des Hydroxylharnstoffs zu erhalten, ist bis jetzt nicht gelungen. Als eine Auflösung desselben in Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet wurde, entwickelte die concentrirte Flüssigkeit Gas, und es blieb ein krystallinischer Rückstand, der wesentlich

aus salpetersaurem Ammoniak bestand. Eine ebenso verdunstete Lösung in Salzsäure hinterliefs ebenfalls einen krystallinischen Rückstand, aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol ein völlig salzsäurefreies Product erhalten wurde, welches nicht mehr die für den Hydroxylharnstoff characteristische Färbung mit Eisenchlorid zeigte, einstweilen aber noch nicht näher untersucht wurde.

Es wurde bereits oben erwähnt, dafs neben dem Hydroxylharnstoff und anstatt desselben andere Körper aus der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyansäure hervorgehen. Häufig tritt gewöhnlicher Harnstoff auf; von den noch nicht bekannten oder nicht hinreichend erkannten Producten konnte wesentlich nur eines etwas näher untersucht werden. Dasselbe hatte sich gebildet, als nicht sehr concentrirte Lösungen von Kaliumcyanat und Hydroxylaminsulfat mit einander vermischt, das gebildete Kaliumsulfat durch Alkohol ausgefällt, die abfiltrirte alkoholische Lösung auf dem Wasserbad vorsichtig verdunstet und dann erst mit absolutem Aether versetzt worden war. Durch den Aetherzusatz schied sich eine wässerige, Harnstoff und nicht näher bestimmbare Producte enthaltende Schicht ab. Die ätherische Lösung wurde theilweise abdestillirt, dann über Schwefelsäure verdunstet; die concentrirte Lösung entwickelte etwas Gas und Ammoniak, scheint demnach eine Zersetzung erlitten zu haben, die möglicherweise erst Veranlassung gab zur Bildung des schliefslich in Form von grünlich gefärbten Krystallen hinterbleibenden Productes.

Die Krystalle wurden zwei Mal aus einem Gemisch von 4 Volumen absolutem Alkohol und 1 Volum Wasser umkrystallisirt und dadurch farblos erhalten.

Die Analyse führte zur Formel $N_3C_2H_5O_3$.

0,2723 Grm. gaben 0,204 Kohlensäure und 0,11 Wasser.

0,3163 Grm. gaben 99 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 20° und 755^{mm} Druck.

	Berechnet für $N_3C_2H_5O_3$		Dresler
N_3	42	35,29	35,5
C_2	24	20,17	20,43
H_5	5	4,20	4,49
O_3	48	40,34	—
	119	100,00.	

Die Entstehung dieses Körpers ist leicht verständlich; er setzt sich zusammen aus 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Hydroxylamin, sei es nun, dafs diese sich direct mit einander vereinigen, oder dafs 2 Mol. Hydroxylharnstoff unter Ausscheidung von 1 Mol. Hydroxylamin zusammentreten:

$$2\,CNOH + NH_3O = N_3C_2H_5O_3 \quad \text{oder}$$

$$\underset{\text{Hydroxyl-harnstoff.}}{2\,N_2CH_4O_2} - NH_3O = N_3C_2H_5O_3$$

Bei der letzteren Annahme wird die Bildung der des Biuret's analog; ihrer empirischen Formel nach kann die Substanz $N_3C_2H_5O_3$ als Hydroxylbiuret angesehen werden. Ihre Reactionen stellen sie ebenfalls neben andere Hydroxylaminderivate.

Der neue Körper ist löslich in Wasser, besonders leicht in heifsem; er löst sich in wasserhaltigem Alkohol, in absolutem Alkohol dagegen selbst beim Kochen nur wenig. Aus alkoholischer Lösung wird er durch Zusatz von etwas Aether in mikroscopischen, vierseitigen, anscheinend schiefrhombischen Prismen erhalten. Gegen Lackmuspapier sind seine Lösungen indifferent. Er schmilzt bei 134°, zersetzt sich dann plötzlich unter ähnlichen Erscheinungen wie der Hydroxylharnstoff. Beim Erhitzen im Röhrchen bleibt schliefslich ein weifser, schwer sublimirbarer Körper.

Kaliumhydrat und rothe rauchende Salpetersäure wirken ähnlich wie auf Hydroxylharnstoff. — Zusatz von Silbernitrat verändert die kalte Lösung Anfangs nicht; bei längerem Stehen aber oder beim Erwärmen scheidet sich ein weifser flockiger Niederschlag ab, der sich im Licht bald dunkel färbt. Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich; die ammoniakalische Lösung wird in der Kälte allmälig, beim Erhitzen sofort reducirt, unter Bildung eines Metallspiegels. — Quecksilberoxyd und kalische Kupferlösung werden beim Erwärmen reducirt. Wird eine wässerige Lösung längere Zeit mit überschüssigem Kupferoxyd gekocht, dann filtrirt, so scheiden sich aus der Lösung kleine undeutliche Kryställchen ab. Trägt man dagegen nicht überschüssiges Kupferoxyd in die Lösung ein und erhitzt nur kurze Zeit zum Sieden, so verbindet sich das Kupferoxyd mit dem Körper $N_3C_2H_5O_3$ zu hellgrünen mikroscopischen haarförmigen Nadeln. Eine Lösung von Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor.

Bei dem Versuche, ein salzsaures Salz des neuen Körpers darzustellen, wurde derselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure und Kaliumhydrat verdunstet. Es blieb ein krystallinischer Rückstand, der durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in rosetteartigen Krystallen erhalten wurde, die chlorfrei waren und sich durch die Analyse als Hydroxylharnstoff erwiesen :

0,2035 Grm. gaben 0,1218 Kohlensäure und 0,0987 Wasser.

0,2504 Grm. gaben 81 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 19° und 758,5^{mm} Druck.

Dieſs entspricht 16,32 pC. Kohlenstoff, 5,39 pC. Wasserstoff und 37,1 pC. Stickstoff, während die Formel des Hydroxylharnstoffs 15,79 pC. Kohlenstoff, 5,26 pC. Wasserstoff und 36,84 pC. Stickstoff verlangt.

Der erhaltene Hydroxylharnstoff zeigte die characteristische blauviolette Färbung mit Eisenchlorid.

Es hatte demnach durch die Einwirkung von Salzsäure eine Zersetzung in der Art stattgefunden, dafs aus einem Mol. des Körpers $N_3C_2H_5O_3$ ein Mol. Cyansäure abgespalten wurde :

$$N_3C_2H_5O_3 - CNOH = N_2CH_4O_2.$$

Ammoniak, welches bei Gegenwart von Wasser aus der austretenden Cyansäure entstehen mufste, war im Filtrat vom Hydroxylharnstoff in Form von Chlorammonium leicht nachzuweisen.

Die erwähnte Bildung von Hydroxylharnstoff aus dem Körper $N_3C_2H_5O_3$ steht in einem scheinbaren Widerspruch mit der Zersetzbarkeit des Hydroxylharnstoffs durch Salzsäure. Allein es ist begreiflich, dafs die Reaction nur bis zur Abspaltung von ein Mol. Cyansäure fortgeschritten sein konnte, ohne dafs deshalb schon aller Hydroxylharnstoff zersetzt sein mufste.

Zum Schlufs sei noch ein Kaliumsalz erwähnt, welches, wie bereits oben gesagt wurde, bei einem Versuch zur Darstellung des Hydroxylharnstoffs aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumcyanat erhalten wurde. Dasselbe fand sich theils dem gewöhnlichen Harnstoff, der die Hauptmenge des anstatt des erwarteten Hydroxylharnstoffs erhaltenen Productes ausmachte, beigemengt, theils dem Salpeter, der durch Umsetzung des Hydroxylaminnitrats mit dem Kaliumcyanat entstand. Der Harnstoff wurde entfernt durch Auskochen mit möglichst wenig 90grädigem Alkohol, in welchem das Kaliumsalz sehr wenig löslich ist. Aus dem Salpeter wurde das Salz durch Auskochen desselben mit viel Weingeist ausgezogen, dann durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist und durch Auflösen in Wasser und Fällen der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol gereinigt, bis es keine Reaction auf Sal-

petersäure mehr zeigte. Die Analyse stimmt hinreichend mit der Formel $N_6C_4H_9O_6K$.

1) 0,2565 Grm. (mit chromsaurem Blei verbrannt) gaben 0,1675 Kohlensäure und 0,0855 Wasser.
2) 0,2845 Grm. gaben 77,5 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 23° und 757^{mm} Druck.
3) 0,162 Grm. gaben 0,049 Kaliumsulfat.
4) 0,1185 Grm. gaben 0,037 Kaliumsulfat.

	Berechnet für $N_6C_4H_9O_6K$		Stein	
			1, 2 u. 3)	4)
N_6	84	30,44	30,58	—
C_4	48	17,39	17,81	—
H_9	9	3,26	3,71	—
O_6	96	34,78	—	—
K	39,2	14,13	13,56	13,99
	276,2	100,00.		

Das Salz bildet miskroscopische farblose Nadeln. Seine Lösungen färben Eisenchlorid intensiv kirschroth; die Färbung erhält sich auch in wässeriger Lösung, verschwindet aber durch einen Tropfen Mineralsäure.

Nach seiner Formel, die indefs einer weiteren Bestätigung noch bedarf, scheint dieses Salz in einer einfachen Beziehung zu dem Körper $N_3C_2H_5O_3$ zu stehen. Es leitet sich ab von 2 Mol. dieses Körpers, indem darin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Kalium vertreten ist. Andere Beobachtungen zeigen, dafs in den amidartigen Derivaten des Hydroxylamins Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist; da nun die aus Cyansäure und Hydroxylamin entstehenden Körper Amide sind, die das Radical CO enthalten, so erscheint auch in ihnen die Vertretbarkeit von Wasserstoff durch Metall möglich.

W. Lossen's Laboratorium in Heidelberg, 31. März 1869.

Ueber das dreifach-gechlorte Acetal und die Bildung des Chlorals;

von *E. Paterno* *).

Liebig erhielt zuerst, 1832, das Chloral, indem er Chlor auf Alkohol einwirken liefs. Zwei Jahre später stellte Dumas **) die Zusammensetzung dieses Körpers fest und suchte er, die Bildung desselben zu erklären. Er nahm an, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol zuerst Essigsäureäther entstehe, und dafs dieser Aether dann, indem in ihm 6 At. Chlor an die Stelle von 6 At. Wasserstoff treten, Chloral gebe ***).

Noch später hat Regnault †), gestützt auf die Thatsache, dafs in der ersten Periode der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol Aldehyd sich bildet, vermuthet, dafs das Chloral aus der Einwirkung des Chlors auf das Aldehyd resultire; und er betrachtete diesen Körper als dreifach-gechlortes Aldehyd.

Diese Hypothese, nach welcher das Chloral dreifach-gechlortes Aldehyd wäre, schien ihre Bestätigung zu finden durch die Umwandlung dieses Körpers zu Trichloressigsäure, welche durch Kolbe ††) ausgeführt wurde. Aber anderer-

*) Compt. rend. LXVII, 765.

**) Ann. de chim. et de phys. [2] LVI, 125.

***) Die von Dumas gegebenen Gleichungen sind die folgenden :

$$C_8H_{12}O_2 + Cl_4 = C_8H_8O_2 + Cl_4H_4;$$
$$C_8H_8O_2 + Cl_{12} = C_8H_2Cl_6O_2 + Cl_6H_6.$$

Um diese Erklärung besser zu beurtheilen, mufs man beachten, dafs die Formeln des Essigsäureäthers und des Aldehyds unter einander multiple sind.

†) Annales de chim. et de phys. [2] LXXI, 420 [diese Annalen XXXIV, 44].

††) Diese Annalen LIV, 183.

seits wurde sie ganz unwahrscheinlich, als Wurtz*) zeigte, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd Acetylchlorür entsteht, von welchem das Chloral nicht abgeleitet werden kann.

Lieben**) hat 1858 die Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf wässerigen Alkohol wieder aufgenommen, und er hat entdeckt, dafs in diesem Falle die sich bildenden Producte hauptsächlich die chlorhaltigen Derivate des Acetals sind. Er schlofs hieraus, dafs wahrscheinlich das Chloral aus der Zersetzung des dreifach-gechlorten Acetals durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure resultire, und er drückte die Umwandlung des Alkohols zu Chloral durch die folgende Reihe von Gleichungen aus :

$$C_2H_6O + 2\,Cl = 2\,HCl + C_2H_4O \quad \text{Aldehyd;}$$

$$C_2H_4O + 2\,C_2H_6O = H_2O + C_2H_4\begin{Bmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{Bmatrix} \quad \text{Acetal;}$$

$$C_2H_4\begin{Bmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{Bmatrix} + 2\,Cl = HCl + C_2ClH_3\begin{Bmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{Bmatrix} \quad \text{1 f.-gechlortes Acetal;}$$

$$C_2H_3Cl\begin{Bmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{Bmatrix} + 2\,Cl = HCl + C_2H_2Cl_2\begin{Bmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{Bmatrix} \quad \text{2 f.-gechlortes Acetal;}$$

$$C_2H_2Cl_2\begin{Bmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{Bmatrix} + 2\,Cl = HCl + C_2HCl_3\begin{Bmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{Bmatrix} \quad \text{3 f.-gechlortes Acetal;}$$

$$C_2HCl_3\begin{Bmatrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{Bmatrix} + 2\,HCl = 2\,C_2H_5Cl + H_2O + C_2HCl_3O \quad \text{Chloral.}$$

Beilstein's***) Entdeckung, dafs bei der Behandlung des Acetals mit Essigsäure Aldehyd erhalten wird, und hauptsächlich die von mir †) beobachtete Thatsache der Bildung des zweifach-gechlorten Aldehyds aus zweifach-gechlortem

---

*) Ann. de chim. et de phys. [3] XLIX, 58 [diese Annalen CII, 93].

**) Ann. de chim. et de phys. [3] LII, 313 [vgl. diese Annalen CIV, 114].

***) Compt. rend. XLVIII, 1121 [diese Annalen CXII, 239].

†) Compt. rend. LXVII, 456 [diese Annalen CXLIX, 371].

Acetal sind neue Beweise zu Gunsten der Lieben'schen Betrachtungsweise. Um die letztere aufser allen Zweifel zu setzen, war es aber doch noch nöthig zu beweisen, dafs das dreifach-gechlorte Acetal unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Alkohol existirt, und dafs dieser Körper sich zu Chloral umwandeln kann. Ich habe versucht, dieses experimental nachzuweisen.

Man erhält das dreifach-gechlorte Acetal zugleich mit dem zweifach-gechlorten, wenn man Chlor auf 80grädigen Alkohol einwirken läfst. Man setzt Wasser zu dem Producte, man sammelt das zum Boden des Gefäfses niedersinkende Oel, man wascht es mit Kali und destillirt. Das dreifach-gechlorte Acetal ist in den oberhalb 185° übergehenden Portionen enthalten. Um es zu isoliren, destillirt man diese Portionen in einem Strome von Wasserdampf, sammelt das letzte Viertel besonders auf, und wiederholt mit ihm diese Destillation, wobei man immer die letzten Portionen besonders aufsammelt. Hat man diese Operation mehrere Male wiederholt, so beginnen die Wasserdämpfe eine Substanz mit sich zu reifsen, welche krystallisirt, sobald sie in die Vorlage gelangt. Diese Substanz ist, nach dem Auspressen zwischen mehrfachen Lagen Fliefspapier, Destilliren und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether, reines dreifach-gechlortes Acetal. Ausgehend von 5 Kilogramm Alkohol habe ich kaum 10 Grm. dreifach-gechlortes Acetal erhalten, während ich in derselben Zeit nahezu 1 Kilogramm zweifach-gechlortes Acetal erhalten habe.

Das dreifach-gechlorte Acetal krystallisirt in sehr leichten und glänzenden Nadeln, welche dem äufseren Ansehen nach sehr denen des Caffeïns gleichen; es schmilzt bei 72° und siedet bei 230°, indem ein kleiner Theil desselben Zersetzung erleidet. In Alkohol und in Aether löst es sich leicht. Bei der Analyse ergab es die Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	32,10	32,05
Wasserstoff	4,87	4,96
Chlor	47,92	48,05.

Erhitzt man das dreifach-gechlorte Acetal mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 150°, so geht bei der Destillation eine Flüssigkeit über, welche mir, nach allen den Eigenschaften welche ich feststellen konnte, mit dem Chloral identisch zu sein schien. Doch erhielt ich eine nur so geringe Menge derselben, dafs es mir unmöglich war, sie zu reinigen und zu analysiren.

Diese Versuche sind in dem Laboratorium der Universität zu Palermo ausgeführt.

Berichtigungen zu Band CXLIX.

S. 319, Zeile 2 v. u. *lies* salpetrigsauren *statt* salpetersauren.

S. 382, Zeile 10 v. u. und S. 537, Zeile 2 v. u. *lies* Hoogewerff *statt* Hoogerverff.

Ausgegeben am 10. Mai 1869.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CL. Bandes drittes Heft.

Ueber die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellangefäfse;

von Dr. *Adolph Emmerling*,
Assistent im Universitätslaboratorium zu Heidelberg.

(Hierzu Tafel I.)

Die vorliegende, auf Veranlassung des Herrn Professor Bunsen unternommene Untersuchung hatte den Zweck, die Fehler kennen zu lernen, welche bei Analysen dadurch entstehen können, dafs man Flüssigkeiten in Glas-, resp. Porcellangefäfsen eindampft.

Ueber die Einwirkung von Flüssigkeiten, namentlich von Wasser, auf Glas wurden schon öfters Versuche angestellt, welche jedoch nicht den bezeichneten Zweck verfolgten. So untersuchte Pelouze*) die Einwirkung von Wasser auf Glaspulver, Daubrée**) die Einwirkung von Wasser auf Glas bei erhöhter Temperatur, Sórby***) erhitzte Wasser in zugeschmolzenen Röhren verschiedener Glassorten, Berthelot†) bestimmte die Mengen von Kali, die von

*) Compt. rend. XLIII, 117.
**) Daselbst XLV, 792.
***) Daselbst L, 990.
†) Ann. de chim. et phys. [3], LXVIII, 368.

Wasser, welches organische Stoffe enthält, beim Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren aufgenommen werden.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich zur Schätzung der bei Analysen entstehenden Fehler nicht benutzen. Die einzigen mir bekannten genaueren Bestimmungen der Gewichtsmengen, welche beim Kochen von Flüssigkeiten (Wasser, Salzsäure, Salmiak- und Sodalösung) in Glasgefäfsen in Lösung gehen, finden sich in der „Anleitung zur quantitativen Analyse" von Fresenius, Anhang I. Die dort angegebenen Zahlen geben einigen Aufschlufs über die ungefähre Gröfse der Einwirkung kochender Lösungen, allein sie sind zu vereinzelt, um mit Sicherheit allgemeinere Schlüsse zuzulassen.

Es war daher nöthig, den Gegenstand einer neuen, etwas eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Versuche mit Glasgefäfsen.

Ich ordne meine Versuche in drei Abtheilungen: die der ersten beschäftigen sich mit den Quantitäten, welche bei Anwendung derselben Glassorte unter wechselnden Umständen gelöst werden, die der zweiten mit dem Gewichtsverhältnifs der in Lösung gehenden Bestandtheile des Glases, die der dritten mit dem Verhalten verschiedener Glassorten unter gleichen Umständen.

I. *Ueber die Quantitäten, welche von kochenden Lösungen aufgenommen werden.*

Zu den Bestimmungen, welche alle in gleicher Weise ausgeführt wurden, dienten Glaskolben von 600 bis 700 CC. Capacität. Sie wurden mit circa 400 CC. der betreffenden Lösung gefüllt und über Lampe und Drahtnetz so aufgehängt, dafs das letztere nicht berührt wurde. Nachdem eine bestimmte Zeit lang unter Erneuerung des verdampfenden Was-

sers gekocht war, wurden die Kolben sorgfältig geputzt und getrocknet, zugekorkt neben die Wage gebracht und nach einigen Stunden offen gewogen. Kurz vorher wurde die Luft durch Aussaugen erneut. Als Tara dienten Kolben von nahezu gleichem Volumen und Gewicht. Die Gewichtsdifferenzen wurden vor Beginn einer Versuchsreihe durch Glasstäbchen ausgeglichen.

Die Wägungen selbst wurden mit Hülfe von Schwingungen ausgeführt, die mit dem Fernrohr beobachtet wurden *).

Der Gewichtsverlust, den ein Glasgefäfs durch eine kochende Lösung erleidet, hängt ab:

1) von der Zeit des Kochens,
2) von der Gröfse der benetzten Oberfläche,
3) von dem Zustande dieser Oberfläche, der sich mit dem Gebrauche etwas ändert,
4) von der Zusammensetzung des Glases,
5) von der Natur und dem Concentrationsgrade der Lösung.

Man konnte endlich noch vermuthen, dafs bei ruhigem Kochen in derselben Zeit sich weniger löse, als bei heftigem, dafs also auch die Verdampfungsgeschwindigkeit von Einfluss wäre. Allein Versuche, welche ich weiter unten anführen werde, haben ergeben, dafs diefs nicht der Fall ist.

---

*) Unter solchen Umständen liefsen sich noch Gewichtsdifferenzen von wenigen Decimilligrammen mit Sicherheit bestimmen. — Von den meisten meiner Versuche sind nicht die directen Wägungen selbst, sondern nur die Gewichtsabnahmen pro Stunde angeführt, welche sich aus den meist sechs- oder dreistündigen Versuchen berechnen. Man hat diefs zu beachten, wo sich so kleine Gewichtszahlen angegeben finden, welche durch die Wage nicht mehr mit Schärfe bestimmbar sind, wie z. B. 0,00005 Grm. Es entspricht diefs bei sechsstündigem Versuche der noch meßbaren Gewichtsgröfse von 0,0003.

Das zu allen Versuchen dieser Abtheilung angewandte Glas war aus der Glashütte von H. F. Ludw. Stender bei Gr.-Rhüden in Hannover bezogen und hatte folgende Zusammensetzung :

SiO_2	73,79
Al_2O_3	0,58
Fe_2O_3	0,68
MnO	0,32
CaO	8,61
MgO	0,12
NaO	13,94
KO	0,60
	98,64.

Zuerst sollte ermittelt werden, wie der Gewichtsverlust des Glases mit der Zeit des Kochens sich ändert. Zu diesem Zwecke wurden mit vier Flüssigkeiten je zwei Versuchsreihen angestellt :

1) mit destillirtem Wasser,
2) mit verdünnter Salzsäure (11 pC.),
3) mit Ammoniakflüssigkeit (9 pC.),
4) mit Salmiaklösung (7 pC.).

Um unter gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde für jede der acht Versuchsreihen ein frischer Kolben genommen. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Die erste Rubrik enthält die Kochzeit in Stunden, die zweite die Gewichtsabnahme des Kolbens nach dieser Zeit, die dritte die den einzelnen Zeitintervallen zugehörigen Gewichtsabnahmen pro Stunde berechnet.

Einwirkung von Wasser auf Glas :

	I		II	
Kochzeit	Gewichts-abnahme	Gewichts-abnahme pro Stunde	Gewichts-abnahme	Gewichts-abnahme pro Stunde
0	0,0000		0,0000	
		0,0039		0,0089
1	0,0039		0,0089	
		0,0027		0,0020
2	0,0066		0,0109	
		0,0020		0,0039
3	0,0086		0,0148	
		0,0023		0,0025
6	0,0155		0,0225	
		0,0023		0,0020
9	0,0225		0,0285	
		0,0020		0,0013
12	0,0286		0,0325	
		0,0022		0,0018
15	0,0352		0,0379	
		0,0015		0,0021
18	0,0398		0,0443	
		0,0023		0,0013
21	0,0468		0,0483	
		0,0016		0,0016
24	0,0516		0,0533	
		0,0025		0,0022
27	0,0590		0,0600	
		0,0018		0,0021
30	0,0643		0,0665	

Hieraus ergiebt sich, dafs die Einwirkung rasch abnimmt, um dann constant, d. h. der Zeit proportional zu werden. Diefs wird auch durch die graphische Darstellung (Fig. 1) veranschaulicht, in welcher die Abscissen die Zeiten in Stunden, die Ordinaten die Gewichtsabnahmen in Milligrammen ausdrücken.

Als mittlere Werthe für die Gewichtsabnahme pro Stunde ergeben sich :

$$\text{aus I}: \quad \frac{0{,}0643}{30} = 0{,}0021$$

$$\text{„ II}: \quad \frac{0{,}0665}{30} = 0{,}0022.$$

Einwirkung von verdünnter Salzsäure (11 pC.) :

	I		II	
Kochzeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde
0	0,0000		0,0000	
		0,0042		0,0053
1	0,0042		0,0053	
		0,0000		0,0012
2	0,0042		0,0065	
		0,0009		0,0001
3	0,0051		0,0066	
		0,0007		0,0007
6	0,0073		0,0084	
		0,0005		0,0005
9	0,0090		0,0100	
		0,0001		0,0000
12	0,0094		0,0100	
		0,0006		0,0003
15	0,0114		0,0110	
		0,0002		0,0003
18	0,0120		0,0120	
		0,0007		0,0000
21	0,0142		0,0120	
		0,0004		0,0000
24	0,0154		0,0120	
		0,0005		0,0005
27	0,0170		0,0135	
		0,0000		0,0000
30	0,0170		0,0137	

Die Einwirkung ist mit Ausschlufs der ersten Stunden eine sehr geringe, und scheint sich einer Grenze zu nähern, wo sie fast verschwindend klein ist. (Fig. 2 ist die graphische Darstellung der Versuchsreihe I.) Berechnet man mit Ausschlufs der ersten Kochung, die nicht mafsgebend sein kann, die mittlere Gewichtsabnahme pro Stunde, so erhält man

$$\text{aus I}: \quad \frac{0{,}0128}{29} = 0{,}00044$$

$$\text{„ II}: \quad \frac{0{,}0084}{29} = 0{,}00029.$$

Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit (9 pC.) :

	I		II	
Kochzeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde
0	0,0000		0,0000	
		0,0067		0,0073
1	0,0067		0,0073	
		0,0041		0,0031
2	0,0108		0,0104	
		0,0047		0,0052
3	0,0155		0,0156	
		0,0032		0,0031
6	0,0253		0,0221	
		0,0031		0,0030
9	0,0347		0,0281	
		0,0030		0,0029
12	0,0439		0,0360	
		0,0034		0,0028
15	0,0541		0,0456	
		0,0029		0,0024
18	0,0630		0,0530	
		0,0030		0,0021
21	0,0720		0,0594	
		0,0042		0,0035
24	0,0848		0,0700	
		0,0028		—
27	0,0932		—	
		0,0021		—
30	0,0996		—	

Hier kann man wieder mit Ausschlufs der ersten Stunden die Einwirkung als proportional der Zeit ansehen, wie die graphische Darstellung (Fig. 3) deutlich zeigt. Es ergiebt sich als mittlere Gewichtsabnahme pro Stunde

aus I: $\frac{0{,}0996}{30} = 0{,}0033$

„ II: $\frac{0{,}0700}{24} = 0{,}0029.$

Die Ursache dieser Uebereinstimmung, die man bei dem fortwährenden Wechsel des Concentrationsgrades der siedenden Ammoniakflüssigkeit nicht erwarten konnte, liegt, wie spätere Versuche zeigen werden, darin, dafs die Gröfse der Einwirkung einer Ammoniaklösung von deren Concentrationsgrade ziemlich unabhängig ist.

Einwirkung von Salmiaklösung (7 pC.):

	I		II	
Kochzeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde
0	0,0000	0,0042	0,0000	0,0054
1	0,0042	0,0000	0,0054	0,0010
2	0,0042	0,0013	0,0064	0,0006
3	0,0055	0,0006	0,0070	0,0006
6	0,0073	0,0004	0,0089	0,0003
9	0,0085	0,0003	0,0099	0,0001
12	0,0096	0,0000	0,0104	0,0001
15	0,0096	0,0000	0,0109	0,0000
18	0,0097	0,0006	0,0109	0,0000
21	0,0116	0,0003	0,0109	0,0000
24	0,0126	0,0004	0,0109	
27	0,0138	0,0002	—	—
30	0,0146	—		

Aus der Betrachtung von II geht deutlich hervor, dafs die Wirkung allmälig abnimmt, um zuletzt ganz zu verschwinden. Auch in I ist diefs der Fall, aber nur bis zur 18. Stunde, wo die Wirkung von Neuem beginnt, wie auch aus der graphischen Darstellung (Fig. 4) deutlich ersichtlich ist. Diefs hat einen einfachen Grund. Bei der Versuchsreihe II

wurde immer wieder dieselbe Salmiaklösung zu den Kochungen benutzt; ebenso bei I, aber hier nur bis zur 18. Stunde, von welcher an wieder frischer Salmiak genommen wurde.

Eine Salmiaklösung wird aber, wovon ich mich überzeugte, durch Kochen stets etwas sauer, und spätere Versuche werden lehren, dafs die Gegenwart einer geringen Menge von Salzsäure schon hinreicht, um die Einwirkung von Wasser und Salzlösungen fast ganz zu verhindern. Daher vermindert sich die Einwirkung einer Salmiaklösung in dem Grade, als sie sauer wird, und beginnt wieder, wenn sie erneut wird.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs mit Ausnahme der ersten Kochstunden bei Anwendung neuer Kolben die Einwirkung, wenigstens innerhalb der hier angewandten Zeitgrenzen, proportional der Zeit fortschreitet, unter der Bedingung, dafs die Natur der Lösung sich während des Kochens nicht ändert, wie diefs der Fall ist bei der Salmiaklösung. Auch lange Zeit gekochtes Wasser mufs anders wirken, als frisches, indem es alkalisch wird, und schon die geringsten Mengen ätzender und kohlensaurer Alkalien die Wirkung bedeutend verstärken.

Ich werde hier die Versuche einschalten, welche zeigen, dafs die Gröfse der Einwirkung unabhängig ist von der innerhalb der Kochzeit verdampften Flüssigkeitsmenge, d. h. von der Verdampfungsgeschwindigkeit.

Um diesen Nachweis zu liefern, habe ich gleiche Wassermengen (400 CC.) in verschiedenen Glaskolben in sehr verschiedenen Zeiträumen verdampft.

I			II			III		
Verdampfungszeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde	Verdampfungszeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde	Verdampfungszeit	Gewichtsabnahme	Gewichtsabnahme pro Stunde
1,75	0,0026	0,0015	1,75	0,0034	0,0019	1,75	0,0028	0,0016
3,5	0,0056	0,0016	3	0,0050	0,0017	3	0,0052	0,0017
5,75	0,0094	0,0016	5,75	0,0094	0,0016	5,75	0,0088	0,0015

Der Gewichtsverlust pro Stunde ist immer fast genau derselbe, obgleich bei den einzelnen Versuchen so ungleiche Flüssigkeitsmengen innerhalb einer Stunde verdampft wurden.

Dieſs gilt jedoch nur, so lange überhaupt noch ein Kochen stattfindet. Erwärmt man bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes, so ist die Einwirkung eine viel geringere. Auf solche Temperaturen habe ich meine Untersuchung nicht ausgedehnt, mit Ausnahme einiger wenigen Bestimmungen, die ich hier anführen will.

Als Mittel aus je drei Versuchen ergab sich:

	Temperatur	Gewichtsabnahme pro Stunde
Für Wasser (400 CC.)	90 bis 100°	0,0004
„ wässeriges Ammoniak (400 CC.)	90 „ 100°	0,0017
„ „ „ „ „	50 „ 60°	0,0001.

Die Einwirkung nimmt also mit der Temperatur rasch ab.

Endlich will ich hier noch die Versuche einschalten, welche mir die eigentlich selbstverständliche Annahme bestätigten, dafs die Einwirkung der benetzten Oberfläche resp. dem Quadrat des Radius des Glaskolbens proportional ist. Ich stellte Versuche mit drei Kolben von verschiedenen Radien an, die etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt waren. Damit alle Verhältnisse dieselben waren, wurden drei neue Kolben genommen. Die Kochzeit betrug bei jedem Versuch drei Stunden.

I hatte den Radius 59^{mm}
II „ „ „ 53^{mm}
III „ „ „ 37^{mm}

Nr. des Versuchs	Gewichtsabnahme pro Stunde von: I	II	III
1	0,0073	0,0041	0,0026
2	0,0038	0,0028	0,0012
3	0,0031	0,0022	0,0011
4	0,0030	0,0028	0,0013
5	0,0028	0,0024	0,0010
6	—	0,0019	0,0012.

Das mit Ausschluss des ersten Versuchs genommene Mittel der Gewichtsabnahmen von Kolben I ist 0,0032. Berechnet man hieraus und aus den bekannten Radien die Gewichtsabnahme pro Stunde für die beiden anderen Kolben, so ergiebt sich :

	berechnet	im Mittel gefunden
für I	0,0032	0,0032
„ II	0,0024	0,0025
„ III	0,0012	0,0012,

wo das Mittel immer ohne den ersten Versuch genommen ist.

Der mittlere Radius der zu meinen Versuchen angewandten, nahezu gleich grofsen Kolben beträgt circa 55^{mm}. Will man daher irgend eines meiner Resultate auf einen Kolben von anderem Durchmesser übertragen, der wie bei meinen Versuchen während der Kochzeit im Durchschnitt zur Hälfte mit Flüssigkeit erfüllt ist, so wird man diefs leicht durch folgenden Ausdruck thun können :

$$a' = \frac{a \cdot r^2}{55^2} = a \cdot \frac{r^2}{3025},$$

wo a' das gesuchte Resultat, a das von mir gefundene, r den Radius des betreffenden Kolbens bezeichnet. Für ein Gefäfs von beliebiger Form diene zur Berechnung der stündlichen Gewichtsabnahme :

$$a' = \frac{a \cdot o}{19000},$$

wo o die während des Kochens benetzte mittlere Gröfse der Oberfläche eines beliebigen Gefäfses in Quadratmillimetern bezeichnet, 19000 die bei meinen Versuchen benetzte mittlere Oberfläche in Quadratmillimetern (die halbe Kugelfläche des Kolbens).

Es folgen nun die Versuche, welche zur Ermittelung der Einwirkungsgröfse einer Reihe von Säuren, Alkalien und Salzen angestellt wurden, unter besonderer Beachtung der Abhängigkeit von der Concentration der Lösungen.

In den meisten Fällen begnügte ich mich mit drei verschiedenen Concentrationen; nur wo ein besonderes Interesse vorlag, wurden deren mehr angewandt.

Versuche mit sehr starken Concentrationen wurden nicht angestellt, weil diese bei Analysen seltener vorkommen. Die Kochzeit betrug fast durchgängig für jeden Versuch sechs Stunden, weshalb sie nicht mehr besonders angeführt wird. Nur bei den Versuchen mit verdünnten Säuren nahm ich zuweilen eine gröfsere Kochzeit, von circa 15 Stunden.

Die in den folgenden Tabellen enthaltenen Zahlen drücken die aus den Resultaten eines jeden Versuchs berechneten Gewichtsabnahmen pro Stunde, sowie deren Mittel aus.

Einwirkung von Säuren.

Salzsäure.

Nr. des Versuchs	0,02 pC.	0,05 pC	0,22 pC.	0,50 pC.	1,4 pC.	1,8 pC.	2,8 pC.	11 pC.	22 pC.
1	0,0008	0,00027	0,00013	0,00000	0,00000	0,00006	0,00000	0,00014	0,00053
2	0,0005	0,00027	0,00003	0,00000	—	—	0,00005	0,00013	0,00046
3	—	—	0,0000	0,00006	—	—	0,00005	—	—
Mittel	0,00065	0,00027	0,00005	0,00002	0,00000	0,00006	0,00003	0,00013	0,00049

Die Einwirkung erreicht bei Concentrationen von circa 0,2 bis 3% ein Minimum, wo sie fast verschwindend klein wird, und wächst dann sowohl bei gröfserer Verdünnung, als bei gröfserer Concentration. Man sieht, dafs schon eine sehr geringe Menge Salzsäure, dem Wasser zugesetzt, bewirkt, dafs letzteres fast gar nicht mehr angreift.

Salpetersäure.

Die mit Salpetersäure angestellte gröfsere Versuchsreihe ergab das auffallende Resultat, dafs schon eine aufserordentlich geringe Menge von Salpetersäure (0,008%) hinreichte, um die Wirkung des Wassers aufzuheben. Auch bei gröfserem Procentgehalt war die Wirkung eine sehr geringe. Ueber-

haupt zeigte der angewandte Kolben eine auffallend grofse Widerstandsfähigkeit, so dafs er auch von Wasser weniger als die anderen angegriffen wurde.

Vielleicht hat diefs darin seinen Grund, dafs derselbe schon zu einer Versuchsreihe mit Salzsäure benutzt worden war, wodurch die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zuzunehmen scheint, wie auch die Versuche im letzten Abschnitt zeigen. Dieses Verhaltens wegen erscheinen mir die erhaltenen Resultate nicht mafsgebend, weshalb ich sie nicht anführen will. Ich verweise bezüglich der Salpetersäure auf die im letzten Abschnitt enthaltenen, mit drei Kolben gleichzeitig angestellten Versuche, welche lehren, dafs eine 1procentige Salpetersäure nur noch sehr wenig (0,0003 im Max.), eine 0,1 procentige wieder stärker (0,0006) angreift.

Schwefelsäure.

Nr. des Versuchs	0,00 pC.	0,25 pC.	2,5 pC.	5 pC.	10 pC.	25 pC.
1	0,0015		0,0038	0,0044	0,0043	0,0036
Mittel	0,0015	0,0038*)	0,0038	0,0044	0,0043	0,0036

Schwefelsäure greift somit bedeutend stärker, mindestens doppelt so stark an, als Wasser. Die Gröfse der Einwirkung scheint jedoch mit der Concentration sich wenig zu ändern.

Einer eigenthümlichen Beobachtung mufs ich noch erwähnen. Die ersten Versuche machte ich mit 0,25 procentiger Lösung. Anfangs war die Wirkung nur sehr gering (0,0002), sie wuchs dann fast genau proportional der Zeit, so dafs sie bei jedem Versuch (je 6 Stunden) um circa 0,0007 gröfser wurde. Nach 30stündigem Kochen war sie auf circa 0,0038

*) Dieses Mittel ist aus sieben wohl übereinstimmenden Versuchen genommen, welche ich der Raumersparnifs wegen nicht anführe.

gewachsen und blieb nun constant, wie sich aus sieben weiteren Versuchen ergab. Dieses Verhalten ist um so auffallender, als es bei Versuchen mit anderen Kolben nicht wieder beobachtet werden konnte. Die Widerstandsfähigkeit des Glases scheint demnach bei der Behandlung mit kochender Schwefelsäure abzunehmen, während sie durch Behandlung mit Salzsäure etwas zunimmt.

Oxalsäure.

1 pC. Mittel aus drei Versuchen = 0,0002.

Mit *Essigsäure* angesäuertes Wasser.

Mittel aus zwei Versuchen = 0,0001.

Es ist nach diesen Versuchen eine Eigenschaft der meisten Säuren (Schwefelsäure macht eine Ausnahme), schon in geringer Menge das Glas vor der Einwirkung des Wassers zu schützen.

Dafs sie diese Eigenschaft auch noch bei Gegenwart von Salzen haben, werde ich später zeigen.

Alkalische Flüssigkeiten.

Dafs alkalische Flüssigkeiten nicht in Glasgefäfsen gekocht werden dürfen, ist eine bekannte Regel. Man könnte jedoch versucht sein, einer geringen Menge von Alkali nur eine unbedeutende Wirkung zuschreiben zu wollen. Ich habe meine Versuche daher besonders mit sehr verdünnten Lösungen angestellt.

Kohlensaures Natron.

Nr. des Versuchs	1 pC.	0,25 pC.	0,0625 pC.	0,0156 pC.	0,0078 pC.	0,0039 pC.	0,0019 pC.
1	0,0329	0,0189	0,0125	0,0079	0,0042	0,0052	0,0040
2	0,0359	0,0171	0,0111	0,0076	0,0062	0,0048	0,0032
3	0,0355	—	—	—	—	—	—
Mittel	0,0348	0,0180	0,0118	0,0077	0,0052	0,0050	0,0036

Man sieht, dafs ein ganz geringer Procentgehalt schon sehr erhebliche Wirkungen hervorbringt. Die Wirkung wächst mit steigendem Gehalt Anfangs sehr rasch, dann immer langsamer. Stellt man das Resultat graphisch dar, so erhält man eine Curve von parabolischem Aussehen.

Kalihydrat.

Nr.	0,25 pC.	0,025 pC.	0,005 pC.
1	0,0115	0,0070	0,0027.

Durch Zusatz von $^1/_{40}$ Procent Aetzkali wird hiernach die Wirkung des Wassers schon verdreifacht.

Ammoniak.

Nr.	9 pC.	2 pC.	Einige Tropfen	0,0 pC.
1		0,0037	0,0040	0,0020
2		—	0,0033	0,0016
3		—	0,0037	—
4		—	0,0046	—
Mittel	0,0031 *)	0,0037	0,0039	0,0018.

Bei diesen Versuchen wurde das verdampfende Ammoniak von Zeit zu Zeit wieder ersetzt.

Die Einwirkung ändert sich mit der Concentration nur wenig.

Kohlensaures Ammoniak.

Circa 1 pC. Mittel aus zwei Versuchen = 0,0020.

Das verdampfende Salz wurde von Zeit zu Zeit durch neues ersetzt. Die Einwirkung scheint von der des Wassers nicht abzuweichen.

Einwirkung von Salzlösungen.

Salmiak.

Nr.	12,5 pC.	7,5 pC.	2,5 pC.
1	0,00029	0,00050	0,00080
2	0,00033	0,00045	0,00066
3	0,00033	0,00041	0,00041
4	—	—	0,00065
Mittel	0,00032	0,00045	0,00063.

*) Dieses Mittel ist aus den früheren Versuchen über die Einwirkung von Ammoniak genommen.

Zu jedem Versuche wurde frisches Salz genommen, wie überhaupt bei allen folgenden Versuchen.

Die Einwirkung nimmt mit der Concentration ab, und zwar scheint sie umgekehrt proportional mit derselben zu sein.

Meine Resultate bezüglich der Wirkung von Salmiaklösung differiren bedeutend von den Angaben von Fresenius, nach welchen 300 CC. 10procentiger Lösung, in einem böhmischen Glaskolben eingekocht, 0,0119 vom Glase aufnahmen.

Nehme ich an, die zur Einkochung nöthige Zeit habe zwei Stunden betragen, so wäre die Gewichtsabnahme pro Stunde = 0,0059, eine Zahl, welche die meinigen um mehr als das zehnfache übersteigt. Ich kann mir dieses widersprechende Resultat nur durch die Annahme erklären, dafs zu jenem Versuch ein neuer Kolben angewandt wurde, in welchem Falle ich Anfangs auch immer eine unverhältnifsmäfsig gröfsere Einwirkung beobachtete, wie meine früheren Versuche beweisen.

Ich schliefse aus meinen Versuchen, dafs man Salmiaklösungen in nicht mehr ganz neuen Glasgefäfsen einige Stunden lang kochen darf, ohne solche Mengen von Glasbestandtheilen in Lösung zu erhalten, welche bei einer Analyse erhebliche Fehler verursachen könnten.

Ich kochte einmal eine 7,5procentige Salmiaklösung 36 Stunden lang und erhielt eine Gewichtsabnahme von nur 0,0046.

Chlorkalium.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0014	0,0018	0,0028
2	0,0017	0,0017	0,0022
3	—	—	0,0020
Mittel	0,0015	0,0017	0,0023.

Die Einwirkung ist ungefähr die des Wassers und nimmt mit wachsender Concentration etwas ab.

Chlornatrium.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0012	0,0008	0,0012
2	0,0005	0,0009	0,0012
3	0,0010	—	—
4	0,0008	—	—
Mittel	0,0009	0,0008	0,0012.

Die Wirkung ist geringer, als die des Wassers.

Chlorcalcium.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0008	0,0012	0,0012
2	0,0009	—	—
Mittel	0,0008	0,0012	0,0012.

Die Wirkung ist geringer, als die des Wassers.

Salpetersaures Kali.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0014	0,0016	0,0015.

Die Einwirkung ist ungefähr die des Wassers.

Schwefelsaures Natron.

Nr.	4,4 pC.	2,2 pC.	0,44 pC.	0,0 pC.
1	0,0059	0,0060	0,0054	0,0020
2	0,0052	0,0057	0,0044	—
Mittel	0,0056	0,0058	0,0049	0,0020.

Der Procentgehalt bezieht sich auf wasserfreies Salz. Die Einwirkung übertrifft die des Wassers um mehr als das Doppelte, ändert sich aber nur wenig mit wachsender Concentration.

Phosphorsaures Natron.

Nr.	2 pC.	0,4 pC.
1	0,0121	0,0131
2	—	0,0091
3	—	0,0143
4	—	0,0133
Mittel	0,0121	0,0124.

Der Procentgehalt bezieht sich auf $2\,NaO, HO, PO_5$. Die Einwirkung übersteigt die des Wassers um das Sechsfache. Bei jedem Versuch hatte sich ein weifser, in Säuren löslicher, offenbar aus phosphorsaurem Kalk bestehender Niederschlag gebildet.

Oxalsaures Ammoniak.

Nr.	10 pC.	5 pC.	1 pC.
1	0,0046	0,0037	0,0034
2	0,0043	0,0031	0,0021
3	—	—	0,0031
Mittel	0,0044	0,0034	0,0029.

Die Wirkung ist gröfser, als die des Wassers, und wächst mit der Concentration. Auch hier hatte sich bei jedem Versuch ein weifser, in Salzsäure löslicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk gebildet.

Gemisch mehrerer Salze.

1 pC. KCl + 1 pC. NaCl + 1 pC. NH_4Cl + 1 pC. CaCl.

Mittel aus zwei Versuchen = 0,0007.

Es bleibt noch übrig, zu zeigen, dafs durch wenige Tropfen Salzsäure die Einwirkung von Salzlösungen bedeutend vermindert werden kann.

Für den Salmiak haben wir diefs oben schon nachgewiesen. Die mit sauren Lösungen angestellten Versuche sind im Folgenden zusammengestellt mit den Mitteln, welche sich aus den obigen Versuchen mit neutralen Lösungen ergeben haben.

	Chlornatrium 5 pC.		*Chlorcalcium* 5 pC.		*Phosphors. Natron* 2 pC.	
Nr.	sauer	neutral	sauer	neutral	sauer	neutral
1	0,0000		0,0000		0,0010	
2	—		0,0002		0,0016	
3	—		—		0,0020	
4	—		—		0,0018	
Mittel	0,0000	0,0009	0,0001	0,0012	0,0016	0,0121

	Oxals. Ammoniak 1 pC.		*Gemisch mehrerer Salze.*	
Nr.	sauer	neutral	sauer	neutral
1	0,0028		0,0000	
2	0,0024		—	
Mittel	0,0026	0,0029	0,0000	0,0007.

Das oxalsaure Ammoniak allein macht eine Ausnahme. Es mufs wahrscheinlich mehr Säure zugesetzt werden, als zur Bildung von saurem oxalsaurem Ammoniak erforderlich ist.

II. *Ueber das Gewichtsverhältnifs der gelösten Glasbestandtheile.*

Es wurden fünf verschiedene Lösungen längere Zeit in Glaskolben gekocht, zuletzt in einer Platinschale zur Trockne verdampft und die Analyse der Rückstände ausgeführt. Waren unlösliche Niederschläge in den Kolben entstanden, so wurden sie noch mit Salzsäure ausgespült. — Das Gesammtgewicht erfuhr man durch Wägen der Kolben vor und nach dem Versuch. Dieses mufste übereinstimmen mit der aus der Analyse sich ergebenden Summe von Glasbestandtheilen, von der übrigens noch der durch einen besonderen Versuch ermittelte Rückstand abzuziehen war, den die angewandte Wassermenge für sich verdampft hinterliefs. Bei den geringen Quantitäten, die zu den Analysen zu Gebote standen, mufste man sich mit einer geringeren Uebereinstimmung begnügen.

Wasser.

Kochzeit 24 Stunden. Verdampfte Wassermenge		1600 CC.
1000 CC. Wasser geben für sich einen Rückstand		0,0034.
1600 „ „ „ „ „ „ „		= 0,0054.
Gewichtsabnahme des Glaskolbens		= 0,0383.
Die Analyse ergab : SiO_2	0,0298	
CaO	0,0050	
NaO	0,0090	
	0,0438	
Davon abgezogen der Rückstand	0,0054	
giebt	0,0384.	

Schwefelsäure (0,25 pC.).

Kochzeit 24 Stunden. Verdampfte Wassermenge 2500 CC.

1000 CC. Wasser geben einen Rückstand = 0,00125.
2500 CC. „ „ „ „ = 0,0031.
Gewichtsabnahme des Glaskolbens . . = 0,0320.

Die Analyse ergab :	SiO_2	0,0241
	CaO	0,0031
	NaO	0,0073
		0,0345
Davon abgezogen der Rückstand		0,0031
	giebt	0,0314.

Ammoniak.

Kochzeit 24 Stunden. Verdampfte Wassermenge 1700 CC.
1000 CC. Wasser geben einen Rückstand = 0,0034.
1700 CC. „ „ „ „ = 0,0057.
Gewichtsabnahme des Glaskolbens . . = 0,0584.

Die Analyse ergab : Unlöslicher Rückstand			0,0056
Löslicher Theil	SiO_2		0,0457
	Al_2O_3		0,0008
	CaO		0,0056
	NaO		0,0119
			0,0696
Davon abgezogen der Rückstand			0,0057
		giebt	0,0639.

Kohlensaures Natron (1 pC.).

Kochzeit 18 Stunden. Verdampfte Wassermenge 1200 CC.
1000 CC. Wasser geben einen Rückstand = 0,0034.
1200 CC. „ „ „ „ = 0,0040.
Gewichtsabnahme des Glaskolbens . . = 0,2442.

Die Analyse ergab :	SiO_2	0,1824
	Al_2O_3, Fe_2O_3	0,0068
	CaO	0,0210
		0,2102
Davon abgezogen der Rückstand		0,0040
	giebt	0,2062

Die Differenz rührt von dem gelösten aber nicht bestimmbaren Natron her. Es ist daher . . . . . NaO 0,0360.

Oxalsaures Ammoniak (1 pC.).

Kochzeit 24 Stunden Verdampfte Wassermenge 2500 CC.
1000 CC. Wasser geben einen Rückstand = 0,00125.
2500 CC. „ „ „ „ = 0,0027.
Gewichtsabnahme des Glaskolbens . . = 0,0450.

Die Analyse ergab :	SiO_2	0,0396
	CaO	0,0063
	NaO	0,0082
		0,0541
Davon abgezogen der Rückstand		0,0027
	giebt	0,0514.

In folgender Zusammenstellung sind alle diese Analysen auf 100 berechnet, und in der letzten Rubrik ist hinzugefügt, in welcher Menge sich die gefundenen Bestandtheile im Glase selbst vorfinden. Bei jeder Analyse ist das betreffende Lösungsmittel bezeichnet.

	Wasser	Schwefelsäure	Ammoniak	Kohlens. Natron	Oxals. Ammon	Im Glas gefund.
Unlösl. Rückstand	—	—	8,0	—	—	—
SiO_2	68,1	69,9	65,7	74,7	73,2	73,8
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	—	—	1,1	2,8	—	1,3
CaO	11,4	9,0	8,0	8,6	11,6	8,6
NaO	20,5	21,1	17,2	13,9	15,2	13,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Diese Zusammenstellung zeigt, dafs die Bestandtheile des Glases ungefähr in solchen Verhältnissen von den verschiedenen kochenden Lösungen aufgenommen werden, wie sie im Glase selbst enthalten sind. Es scheint, als ob das Natron durchweg in gröfserer Menge gelöst werde; allein dabei ist zu beachten, dafs es durch Eindampfen des letzten Filtrates bestimmt wurde, dafs sich mithin alle Unreinigkeiten der angewandten Reagentien in ihm concentriren mufsten.

III. *Vergleichung verschiedener Glassorten in ihrem Verhalten gegen kochende Lösungen.*

Die Einwirkung einer kochenden Flüssigkeit hängt noch ab von der Zusammensetzung des Glases. Um zu entscheiden, bei welcher Zusammensetzung das Glas die gröfste Widerstandsfähigkeit besitzt, hätte man eine gröfsere Zahl von solchen Gläsern zu prüfen, in welchen recht viele Differenzen in der Zusammensetzung vorkämen. Allein da es sehr schwierig ist, so verschiedene Glassorten zu erhalten, mufste ich meine Versuche auf die mir zu Gebot stehenden drei verschiedenen Fabrikate beschränken.

Sorte a aus der Glashütte von H. Fr. Ludwig Stender bei Gr.-Rhüden in Hannover.

„ b aus derselben Hütte, eine zweite Sendung.

„ c Thüringer Glas, bezogen durch Herrn Mechanikus Desaga dahier.

„ d Böhmisches Glas, bezogen durch Herrn Mechanikus Weinzierl in Wien.

a ist die bei den früheren Versuchen schon angewandte Glassorte.

Im Folgenden sind die Analysen dieser Gläser zusammengestellt:

	a	b	c	d
SiO_2	73,79	72,69	74,14	79,57
Al_2O_3	0,58	0,63	1,15	0,85
Fe_2O_3	0,68	0,27	0,68	0,24
MnO	0,32	0,54	0,49	—
CaO	8,61	9,20	6,94	7,18
MgO	0,12	0,34	0,24	0,18
NaO	13,94	12,83	15,07	3,45
KO	0,60	1,77	0,60	8,04
	98,64	98,97	99,31	99,01.

Mit der Vergleichung dieser verschiedenen Glassorten wurde die Vergleichung solcher Kolben von gleichem Glase verbunden, welche mit verschiedenen Flüssigkeiten längere Zeit behandelt worden waren.

Wir haben früher bemerkt, dafs ein neuer Kolben in den ersten Stunden des Kochens eine stärkere Einwirkung erfährt, als später, dafs man aber dann innerhalb gewisser Zeitgrenzen seine stündliche Gewichtsabnahme als constant ansehen kann. Die Vermuthung lag nahe und wurde durch mehrere Wahrnehmungen bestärkt, dafs die Gröfse der Einwirkung innerhalb gröfserer Zeiträume Aenderungen erfährt, die herrühren von den Aenderungen, welche die Oberfläche des Glases durch den Gebrauch erleidet. Um die Gröfse dieses Einflusses zu ermitteln, wurden die drei Kolben I, II, III von Glas a angewandt, und zwar:

I war früher längere Zeit mit Salzsäure behandelt worden;
II mit Ammoniak;
III mit Salzlösungen, KCl, NaCl, NH_4Cl, CaCl.

Von verschiedener Glassorte waren die drei neuen Kolben IV, V, VI, und zwar

IV von Glas b, V von Glas c, VI von Glas d.

Da die Radien der angewandten Kolben etwas verschieden waren, so mufsten die erhaltenen mittleren Werthe für die Einwirkungsgröfse, um sie vergleichbar zu machen, auf gleichen Radius reducirt werden. Es hatten die Kolben I, II, III, VI den Radius $53^{mm},3$, IV $58^{mm},8$, V $55^{mm},7$.

Es wurde überall, wo die Einwirkung eine erhebliche war, auf den Radius = 53,3 reducirt.

Die Kochzeit betrug für jeden Versuch 3 Stunden.

Die in den folgenden Tabellen gegebenen Zahlen drücken die Gewichtsabnahmen pro Stunde aus, wie sie sich aus jedem einzelnen Versuche berechnen. Das Mittel ist bei den Versuchen mit Wasser mit Ausschlufs von Versuch Nr. 1 berechnet.

Einwirkung des Wassers :

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
1	0,0020	0,0025	0,0027	0,0043	0,0075	0,0023
2	0,0009	0,0013	0,0017	0,0037	0,0029	0,0018
3	0,0010	0,0017	0,0022	0,0035	0,0031	0,0014
4	0,0018	0,0020	0,0017	0,0029	0,0027	0,0022
5	0,0008	0,0010	0,0018	0,0027	0,0026	0,0022
6	0,0018	0,0021	0,0014	0,0034	0,0025	0,0013
Mittel	0,0013	0,0016	0,0017	0,0032	0,0027	0,0018
Reducirt	0,0013	0,0016	0,0017	0,0026	0,0024	0,0018

Wiederholung mit drei neuen Kolben IV, V, VI.

Nr.	IV	V	VI
1	0,0073	0,0075	0,0038
2	0,0038	0,0031	0,0021
3	0,0031	0,0030	0,0019
4	0,0030	0,0025	0,0017
5	0,0028	0,0027	0,0027
6	0,0038	0,0030	0,0017
Mittel	0,0033	0,0029	0,0020
Reducirt	0,0027	0,0026	0,0020.

Längere Zeit gebrauchte Kolben werden demnach weniger als neue angegriffen. Am wenigsten wirkt Wasser auf den längere Zeit mit Salzsäure behandelten Kolben ein. Von den neuen Kolben zeigt der von böhmischem Glas den gröfsten Widerstand, während die auch in der Zusammensetzung weniger differirenden Kolben IV, V sich nahezu gleich verhalten.

Kohlensaures Natron (0,1 pC.) :

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
1	0,0158	0,0158	0,0153	0,0167	0,0192	0,0215
Reducirt	0,0158	0,0158	0,0153	0,0137	0,0175	0,0215.

Es wird demnach Glas unter allen Umständen von Alkalien sehr stark angegriffen.

Salzsäure.

			20 pC.			
Nr.	I	II	III	IV	V	VI
1	0,0009	0,0009	0,0008	0,0002	0,0017	0,0001
2	0,0005	0,0007	0,0007	0,0008	0,0008	0,0005
3	—	—	—	0,0005	0,0007	0,0002
Mittel	0,0007	0,0008	0,0007	0,0005	0,0010	0,0002
			1 pC.			
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0003	0,0000
			0,1 pC.			
1	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
			0,01 pC.			
1	0,0005	0,0005	0,0001	0,0005	0,0009	0,0000
			0,001 pC.			
1	0,0009	0,0002	0,0007	0,0017	—	0,0007.

Salzsäure verhindert demnach unter allen Umständen die Wirkung des Wassers, wenn sie in einer Menge von circa 0,1 bis 1 pC. vorhanden ist. Bei gröfserer Concentration und Verdünnung findet wieder Einwirkung statt; aber diese ist beim böhmischen Glas stets am Kleinsten.

Salpetersäure.

	14 pC.		
Nr.	IV	V	VI
1	0,0003	0,0005	0,0003
	1 pC.		
1	0,0004	0,0004	0,0001
2	0,0003	0,0000	0,0000
Mittel	0,0003	0,0002	0,0000
	0,1 pC.		
1	0,0015	0,0010	0,0000
2	0,0001	0,0005	0,0008
3	0,0003	0,0002	0,0001
Mittel	0,0006	0,0006	0,0003.

Salpetersäure greift demnach wenig an, namentlich, wenn die Verdünnung nicht unter circa 1 pC. herabsinkt. Das böhmische Glas zeigt wieder die gröfste Widerstandsfähigkeit.

Am schlagendsten ergiebt sich der Unterschied des böhmischen Glases bei folgenden mit der energischer einwirkenden Schwefelsäure angestellten Versuchen:

Schwefelsäure.

Nr.	V	VI
	1 pC.:	
1	0,0050	0,0007
2	0,0049	0,0002
3	0,0068	0,0000
4	0,0061	0,0000
Mittel	0,0055	0,0002
Reducirt	0,0050	0,0002
	24 pC.:	
1	0,0068	0,0000
Reducirt	0,0062	0,0000.

Die Vergleichung der mit den verschiedenen Glassorten b, c, d angestellten Versuche, die unter genau gleichen Umständen vorgenommen, und um sicher zu sein, dafs frühere Einflüsse den Zustand der Oberfläche nicht veränderten, mit neuen Kolben (IV, V, VI) begonnen wurden, ergiebt nun Folgendes: Die in der Zusammensetzung bez. der Hauptbestandtheile bis auf circa 3pC. differirenden Glassorten b und c zeigen nur geringe Unterschiede in ihrem Verhalten. Auch die Glassorte a, deren Zusammensetzung zwischen die von b und c fällt, verhält sich nur wenig verschieden von den beiden letzteren, wie sich ergiebt, wenn man die mit Glassorte a angestellten Versuche der ersten Abtheilung mit in Vergleich zieht.

Das Verhalten des Glases gegen kochende Lösungen ändert sich also nur wenig bei geringeren Differenzen in der Zusammensetzung, und man wird daher meine Resultate auf alle Gläser anwenden dürfen, welche ungefähr die Zusammensetzung von a haben.

Das böhmische Glas wird stets weniger angegriffen, als die kieselsäureärmeren Natrongläser.

Von Gläsern, deren Zusammensetzung zwischen der meines böhmischen und meiner Natrongläser liegt, wie z. B. von dem Glase, welches Stas zur Umwandlung der Chloride in salpetersaure Salze eigens fabriciren liefs*), wird man annehmen können, dafs es weniger als die letzteren angegriffen werde. Mit abnehmendem Kieselsäure- und wachsendem Alkaligehalt nimmt die Einwirkung jedenfalls zu. Es standen mir leider nicht die geeigneten Glassorten zu Gebote, um zu sehen, in welchem Verhältnifs diefs geschieht.

Endlich ergiebt die Vergleichung der schon gebrauchten Gläser (I, II, III) so viel mit Sicherheit, dafs solche von Wasser, und daher wahrscheinlich auch von neutralen Salzlösungen, weniger als neuere Gläser angegriffen werden. Bei der Einwirkung von Säuren verschwindet dieser Unterschied wieder, oder läfst sich bei der schwachen Wirkung der Säuren nicht mit Sicherheit constatiren. Hat man darauf zu achten, dafs eine Flüssigkeit möglichst wenig durch Aufnahme von Glasbestandtheilen verunreinigt werde, so ist es rathsam, Glasgefäfse von längerem Gebrauche neuen vorzuziehen.

Versuche mit Porcellanschalen.

Es wurden Berliner Porcellanschalen von circa 200 CC. Capacität angewandt. Die Wägungen wurden unter ähnlichen Vorsichtsmafsregeln, wie bei den Glasgefäfsen, ausgeführt. Die Kochzeit betrug bei den meisten Versuchen 3 Stunden, nur beim Wasser Nr. 2 und Nr. 3 9, bei der Salz-

*) Stas, Untersuchungen u. s. w. übersetzt von Aronstein, S. 226.

säure Nr. 2 16 Stunden. Es sind in folgender kurzen Zusammenstellung nur die aus jedem Versuch berechneten Gewichtsabnahmen pro Stunde angegeben:

	Procentgehalt	Versuchsnummer			Mittel
		1	2	3	
Wasser	—	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Salzsäure	20	0,0000	0,00006	—	0,00003
Salpetersäure	32	0,0000	0,0000	—	0,0000
Königswasser	—	0,0000	0,0000	—	0,0000
Schwefelsäure	concent.	0,0000	—	—	0,0000
„	24	0,0000	0,0001	—	0,00005
Ammoniak	9	0,0001	—	—	0,0001
Kohlens. Natron	6	0,0033	0,0045	0,0038	0,0038
Kalilauge	1	0,0067	0,0056	—	0,0061

Diese Versuche zeigen, dafs Wasser und Säuren das Porcellan so gut wie gar nicht angreifen, dafs fixe Alkalien dagegen wieder eine erhebliche Einwirkung haben, die jedoch viel geringer ist, als beim Glas. In allen Fällen wird das Porcellan weniger als das Glas angegriffen, weshalb die Anwendung von Porcellanschalen bei Analysen überall da, wo es die übrigen Umstände erlauben, der von Glasgefäfsen vorzuziehen ist.

Zum Schlusse will ich die Hauptergebnisse der Untersuchung in Kürze wiederholen:

Die Einwirkung kochender Lösungen auf Glasgefäfse ist innerhalb gewisser Zeitgrenzen proportional mit der Zeit. Sie ist bei neuen Gefäfsen Anfangs (in den ersten Stunden) etwas gröfser, und nimmt auch mit längerem Gebrauche etwas ab.

Die Einwirkung ist proportional der Oberfläche, die mit der kochenden Flüssigkeit in Berührung steht.

Die innerhalb einer bestimmten Zeit stattfindende Ein-

wirkung ist unabhängig von dem innerhalb dieser Zeit verdampfenden Flüssigkeitsquantum.

Sie nimmt rasch ab mit der Temperatur der Lösung.

Alkalien greifen schon in geringer Menge das Glas stark an.

Säuren, namentlich verdünnte, haben eine sehr schwache Einwirkung, die geringer ist als die des Wassers. Eine Ausnahme macht die Schwefelsäure, die stärker als Wasser angreift. Von den Salzen greifen diejenigen stark an (stärker als Wasser), deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden, wie schwefelsaures Natron, phosphorsaures Natron, kohlensaures Natron, oxalsaures Ammoniak. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu.

Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden, wie Chlorammonium, Chlorkalium, Chlorcalcium, salpetersaures Kali. Bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab.

Gläser, welche nur um wenige Procente in der Zusammensetzung differiren, haben nahezu gleiche Widerstandsfähigkeit.

Das böhmische Glas zeigt eine gröfsere Widerstandsfähigkeit, als die Natrongläser, namentlich gegen Säuren.

Die Bestandtheile des Glases gehen ungefähr in solchen Verhältnissen in Lösung, wie sie im Glase selbst enthalten sind.

Berliner Porcellanschalen werden nur von Alkalien erheblich angegriffen.

Hieraus lassen sich leicht die Hauptvorsichtsmafsregeln beim Gebrauch von Glasgefäfsen ableiten:

Vermeidung aller, auch noch so verdünnter alkalischer Lösungen.

Ansäuern der Lösungen vor dem Abdampfen, wo es irgend möglich ist. Vermeidung ganz neuer Glasgefäfse. Abkürzung der Kochzeit, resp. der Menge einzudampfender

Waschwasser, wozu die neue Methode des Filtrirens und Auswaschens von Niederschlägen von Bunsen*) so vortreffliche Mittel zur Hand giebt.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche werden dazu dienen können, die Fehler näherungsweise zu berechnen, welche bei Analysen aus dem Gebrauche von Glasgefäfsen entstehen können Ich will noch an einem Beispiele zeigen, dafs diese Fehler unter Umständen eine ziemliche Gröfse erreichen können.

Gesetzt der Fall, die zu einer gröfseren Analyse angewandte Substanz betrage 1 Grm. und man erhalte zum Zwecke des Auswaschens das Wasser in einer Spritzflasche, deren Dimensionen ungefähr die meiner Versuchskolben (circa 55^{mm} Radius) sein mögen, im Ganzen 5 Stunden lang im Kochen. Schliefslich werde der ganze Inhalt der Spritzflasche zum Auswaschen verbraucht. Hat das Glas des Kolbens nur ungefähr die Zusammensetzung meiner Natrongläser, so wird man annehmen können, dafs in jeder Stunde circa 0,0020 Grm., also in 5 Stunden circa 0,0100 Grm. vom Glase aufgelöst und in die Lösungen der Analyse gebracht wurde. Jene 0,0100 Grm. Glassubstanz enthalten aber circa 0,0070 Grm. Kieselsäure, und nimmt man an, dafs nur diese in die Fällungen eingeht, was ja so leicht der Fall ist, so wird hierdurch ein Fehler bis zu 0,7 pC. entstehen können.

*) Diese Annalen CXLVIII, 269.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Neunte Abhandlung.

Ueber die gechlorten Derivate des Toluols;

von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*.

Wir theilen im Folgenden den Schlufs unserer Untersuchungen über die Chlorderivate des Toluols mit. Das in den beiden früheren Abhandlungen*) enthaltene Resultat hat sich im Allgemeinen auch hier bestätigt. *Gleichgültig* nämlich *wie viel* und *wo* das Toluol schon Chloratome enthält, stets findet eine Vertretung in der *Phenyl*gruppe des Toluols statt, sobald man *Chlor bei Gegenwart von Jod* auf das Toluolderivat wirken läfst, oder die Vertretung erfolgt in der *Methyl*gruppe, sobald man mit *Chlor bei Siedehitze* operirt. Die einzige Ausnahme von dieser Regel bildet nur das Schlufsglied der Reihe; es ist uns nicht gelungen, ein völlig gechlortes Toluol darzustellen. Bei allen Versuchen in dieser Richtung trat stets ein Zerfallen des Toluol-Moleculs ein.

I. *Isomere Tetrachlortoluole.*

Für einen Körper von der Form $C_7H_4Cl_4$ sind vier Isomere möglich :

$C_6HCl_4 . CH_3$; $C_6H_2Cl_3 . CH_2Cl$; $C_6H_3Cl_2 . CHCl_2$; $C_6H_4Cl . CCl_3$.

Diese Körper entstehen dem bekannten Principe gemäfs aus Toluol, durch abwechselndes Einwirken von Chlor in

*) Diese Annalen CXXXIX, 331 und CXLVI, 317.

der Siedehitze, oder bei Gegenwart von Jod. Ehe wir jedoch an die Einzelbeschreibung dieses Körpers gehen, sei es gestattet, einige Bemerkungen über die *Nomenclatur* derselben voranzuschicken. Wie später noch besonders hervorgehoben werden soll, ist mit dem Vorliegenden die Zahl der Chlortoluole nicht erschöpft. Es erscheint daher gerathen, schon jetzt die *directen* Derivate des Toluols in einer passenden Weise zu kennzeichnen, welche es erlaubt, die später aufzufindenden Körper von den ersteren leicht zu unterscheiden. Es empfiehlt sich hier zunächst, einen empirischen Weg einzuschlagen, indem man z. B. die *Chlorsubstitute* der *Phenyl*gruppe als *Chlor*-Toluole bezeichnet, die Methylsubstitute aber als Toluol-*Chloride*. Man hätte dann Beispielsweise :

$C_6H_4Cl.CH_3$	$C_6H_5.CH_2Cl$	$C_6H_4Cl.CHCl_2$	$C_6H_3Cl_2.CCl_3$
1.	2.	3.	4.
Chlortoluol	Toluol-Chlorid	Chlortoluol-Bichlorid	Trichlortoluol-Trichlorid,

wobei man als weitere Abkürzung auch wohl die Zahlenwerthe schreiben könnte, z. B. :

1—0; 0—1; 1—2; 3—3.

1. *Tetrachlortoluol*, $C_6HCl_4.CH_3$ (4 — 0). — Ist bereits von Limpricht*) beobachtet worden. Es bildet sich beim Behandeln von Toluol mit Chlor bei Gegenwart von Jod, so lange noch Absorption erfolgt. Da sich neben Tetra- stets auch noch *Penta*chlortoluol bildet, so wollen wir hier gleich das Verfahren zur Darstellung beider Derivate mittheilen. — In mit 2 bis 3 Grm. Jod versetztes Toluol leitet man einen lebhaften Strom von Chlor, so dafs eine Erwärmung selbst bis auf 60 bis 70° eintreten kann. Die Absorption erfolgt dann rascher. Natürlich ist für gute Kühlung der entweichenden Gase zu sorgen. Sobald keine Gewichtszunahme des Kolbens mehr erfolgt, wascht man das Product mit Kali, hier-

*) Diese Annalen CXXXIX, 327.

auf mit Wasser und fractionirt die über Chlorcalcium getrocknete Masse. Die *unter* 240° übergehenden Antheile kann man weiter chloriren oder auf Trichlortoluol verarbeiten; was nach mehrmaligem Fractioniren *über* 240° siedet, verwendet man zur Darstellung von *Tetra-* und *Pentachlortoluol*. Da beim Destilliren die stets sich bildenden Jodverbindungen zerstört werden, so sind die Destillate durch freies Jod stark gefärbt. Man befreit sie vom Jod, indem man die einzelnen Antheile mit dünnen Kupferblechstücken längere Zeit fast bis zum Kochen erhitzt und dann über Kupferblech destillirt. Je 100 Grm. der völlig jodfreien Chloride werden dann mit etwa 10 Grm. $SbCl_5$ versetzt, und in die durch *vorsichtiges* Erwärmen flüssig erhaltene Masse Chlor eingeleitet. Da durch den Gasstrom viel Chlorantimom entführt wird, so ist dasselbe von Zeit zu Zeit durch neues zu ersetzen. Ist genügend $SbCl_5$ vorhanden, so schadet selbst eine Erhitzung bis auf 140 oder 150° nicht, weil dennoch die Substitution nur im Phenyl des Toluols erfolgt. Mufs die Temperatur beim Verflüssigen der Chloride so hoch gesteigert werden, dafs man Gefahr läuft, alles $SbCl_5$ aus dem Kolben zu verflüchtigen, so ist das Einleiten von Chlor zu unterbrechen. Das Product gieſst man in eine Schale, zerkleinert es nach dem Erkalten und befreit es durch wiederholtes Auskochen mit concentrirter Salzsäure möglichst vom Antimon. Dann wascht man mit Wasser, läfst die feste Masse in einem Trichter abtropfen und unterwirft die durch vorsichtiges Erwärmen in der Retorte vom anhängenden Wasser befreiten Chloride der fractionirten Destillation. Obgleich Tetra- und Pentachlortoluol vollkommen unzersetzt sieden, so geht doch bei dieser ersten Destillation ein nicht unbeträchtlicher Theil des Materials durch Verkohlung verloren (mehr als $^1/_5$). Offenbar sind es secundär entstehende Producte, welche hierbei zerstört werden. Man fängt von 10 zu 10° auf und wiederholt das Fractioniren mindestens

zwanzigmal. So erhält man schliefslich von je 400 Grm. ursprünglich über 240° siedenden Chlorids etwa 180 Grm. Tetra- und 50 Grm. Pentachlortoluol. Ersteres fängt man zwischen 265 und 277°, letzteres zwischen 296 und 305° auf. Die zwischen diesen Antheilen, wesentlich bei 271 und 301° siedend, übergehenden Portionen sind schliefslich ganz unbedeutend.

Das so durch Destillation abgeschiedene *Tetrachlortoluol* wird dann noch aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Pentachlortoluol wascht man mit Schwefelkohlenstoff (worin sich *Tetra-* leicht, *Penta*chlortoluol schwer löst) und krystallisirt aus Benzol um.

Der obige, ziemlich mühsame Weg mufs nothwendig eingehalten werden, sobald es sich namentlich um die Darstellung von 5 — 0 handelt. Läfst man blofs Chlor bei Gegenwart von Jod auf Toluol einwirken, so geht die Absorption mit Mühe nur bis zu 4 — 0. Die Menge des gleichzeitig gebildeten 5 — 0 ist sehr unbedeutend. Durch die stete Zunahme von sich ausscheidenden schwer schmelzbaren Krystallen wird die Wirkung des Chlors sehr erschwert. Das $SbCl_5$ kann daher mit Vortheil als weiterer Chlorüberträger benutzt werden, da es, die obigen Andeutungen strenge innehaltend, nur auf die Phenylgruppe wirkt, zugleich die festen Antheile löst und verflüssigt.

1. 0,3145 Grm. gaben 0,787 AgCl.
2. 0,3235 „ „ 0,813 AgCl.
3. 0,250 „ „ 0,628 AgCl.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.
Cl	61,7	61,9	62,1	62,0.

Tetrachlortoluol siedet constant und unzersetzt bei 271° und schmilzt bei 91 bis 92°. Limpricht fand 276,5° und 96°, beide Angaben corrigirt. Obgleich wir bei wiederholten Darstellungen stets einen sehr constanten Siedepunkt beobach-

teten und daher von der Reinheit unseres Präparates ziemlich überzeugt sein konnten, so stimmten doch die Schmelzpunkte wenig überein, was wohl einer Spur von schwer zu entfernendem, hoch schmelzendem (218°) Pentachlortoluol zuzuschreiben ist. Da dieser Körper auch in Alkohol sehr schwer löslich ist, so sind die ersten Krystallisationen von 4 — 0 leicht durch Spuren von 5 — 0 verunreinigt und zeigen daher einen zu hohen Schmelzpunkt, der sogar durch weiteres Umkrystallisiren steigt. Nur die aus den Mutterlaugen gewonnenen Antheile zeigten einen niedrigeren Schmelzpunkt. Von einer Portion 4 — 0 zeigte der bei 268 bis 270° siedende Theil den Schmelzpunkt 92°, und der bei 270 bis 272° siedende sogar 111°. Ein zweiunddreifsig Mal fractionirtes 4 — 0 schmolz bei 91 bis 92°, und der aus der alkoholischen Mutterlauge gewonnene Antheil schmolz bei derselben Temperatur.

Tetrachlortoluol ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, schwerer in Alkohol. Es krystallisirt aus letzterem in blendend weifsen kurzen feinen Nadeln. Es zeigt gegen Reagentien dieselbe Beständigkeit, wie alle Chlor-Toluole. Nur rauchende Salpetersäure scheint langsam einzuwirken.

2. *Trichlortoluol-Chlorid*, $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ (3 — 1), entsteht leicht durch Behandeln von Trichlortoluol (3 — 0) mit Chlor in der Siedehitze. Sobald 100 Thl. 3 — 0 ein Gewicht von 117,6 Thl. zeigen, unterbricht man das Einleiten des Chlors und fractionirt. Man erhält sehr bald ein constant und ohne Zersetzung siedendes Präparat.

0,476 Grm. gaben 1,197 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	61,7	62,2.

Trichlortoluol-Chlorid siedet unzersetzt bei 273°. Specifisches Gewicht 1,547 bei 23°. Es ist flüssig und er-

starrt selbst bei — 20° nicht. *Ein* Chloratom in dieser Verbindung geht leicht doppelte Zersetzungen ein. So entsteht beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat essigsaures Para-Trichlorbenzyl, unter Abscheidung von Chlorkalium.

$$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl + C_2H_3O_2K = C_6H_2Cl_3.CH_2.(C_2H_3O_2) + KCl.$$

3. *Dichlortoluol-Dichlorid*, $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ (2 — 2). Dichlortoluol wird so lange mit Chlor in der Siedehitze behandelt, bis je 100 Thl. desselben um 43 Thl. zugenommen haben. Man erhält dann sehr bald das bei 257° constant und ohne Zersetzung siedende Chlorid rein.

Die Analyse dieses Körpers bot einige Schwierigkeiten dar. Fielen auch die Chlorbestimmungen befriedigend aus, so wurde doch bei der Verbrennung stets zu wenig Kohle erhalten, offenbar in Folge unvollständiger Verbrennung. Wir schrieben dieses Verhalten Anfangs der Natur des Körpers zu, glauben aber, dafs es mehr von der Beschaffenheit des Kupferoxyds abhängt. Hat man nämlich eine gröfsere Zahl von Verbrennungen mit ein und demselben Kupferoxyd ausgeführt, und zwar von so stark chlorhaltigen Substanzen, wie sie bei unseren Analysen vorlagen, so sättigt sich das Kupferoxyd derart mit Chlor, dafs ein wiederholtes Ausglühen mit Salpetersäure oder im feuchten Luftstrom ganz ungenügend ist (vergl. Analyse 1 und 2). Es ist daher gerathen, nach einigen Verbrennungen das Kupferoxyd zu erneuern, indem man das chlorhaltige zu anderen Zwecken verwendet. Am Einfachsten ist es, letzteres durch Glühen in einem Strome trockenen Wasserstoffs zu metallischem Kupfer zu reduciren, das dann wieder in CuO verwandelt werden kann, oder zweckmäfsig bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper Verwerthung findet.

Doch auch mit *frischem chromsaurem Blei* fallen die Analysen chlorreicher Körper ungenügend aus (Analyse 3),

und selbst das Verfahren von Gorup-Besanez*), unter Anwendung von Bleioxyd, erwies sich als unbrauchbar (Analyse 6). Wir fanden endlich in dem *Quecksilberoxyd* ein Mittel, welches gestattet, selbst unter Anwendung chlorhaltigen Kupferoxyds stets eine völlige Verbrennung zu erzielen (Analyse 7 und 8).

Zur Verbrennung mit Quecksilberoxyd genügen wenige Gramme dieses Körpers. Man überzeugt sich zunächst von der Reinheit desselben, und trocknet ihn dann scharf. Man wendet am Besten durch Fällung erhaltenes Quecksilberoxyd an. Handelt es sich um die Verbrennung einer *flüssigen* Substanz, so füllt man ein Porcellanschiffchen mit HgO an und übergiefst dasselbe der ganzen Länge nach tropfenweise mit der Substanz. Man wägt dann rasch und führt das Schiffchen sofort in die Verbrennungsröhre ein. Letztere wird in gewöhnlicher Weise mit (körnigem) Kupferoxyd beschickt und das Schiffchen durch Asbest vom beiderseitigen Kupferoxyd getrennt. Ins vordere Ende der Röhre bringt man eine Kupferspirale. — Ist eine *feste* Substanz zu verbrennen, so wendet man, um ein zu heftiges Verbrennen zu vermeiden, lieber *zwei* Schiffchen an, indem man in jedes höchstens 0,1 Grm. Substanz bringt und diese sofort mit HgO überschüttet. Da sich ein fester Körper in diesem Falle nur schwer mit dem HgO innig mischen läfst, so ist es vorzuziehen, in der oben angedeuteten Weise die Substanz zu vertheilen. Wendet man nur *ein* Schiffchen an, so tritt meist ein plötzliches Erglühen und eine so stürmische Gasentwickelung ein, dafs die Analyse häufig mifslingt. Ist die Verbrennung vollendet, so leitet man noch Sauerstoff durch das Rohr.

Die Vorzüge unserer Methode sind einleuchtend. Einmal bildet das HgO eine stete Quelle von Sauerstoff, dann

*) Diese Annalen CXXV, 283.

aber wird während der Verbrennung sofort alles Chlor als *flüchtiges* Quecksilberchlorid fortgeführt. Es können also nie Kohlentheile von Chlormetall umhüllt bleiben, wie das so leicht bei Anwendung von CuO oder namentlich PbO geschieht. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs sich unser Verfahren mit Vortheil zur Analyse der schwerstverbrennlichen Körper überhaupt wird anwenden lassen. Eine Schattenseite desselben liegt nur in der Flüchtigkeit des neben Sublimat, welcher sich als dicke Kruste auf dem vorgelegten Kupferblech niederschlägt, entweichenden Quecksilberdampfes. Man mufs deshalb das Verbrennungsrohr einige Zoll weit aus dem Ofen hervorragen lassen, und diesen Theil kalt halten, so dafs fast alles gebildete Wasser im Rohre bleibt. Während man zuletzt Sauerstoff und hierauf Luft durch das Rohr leitet, erwärmt man die vorderste Stelle desselben nur so weit, dafs sich alles Wasser verflüchtigt. Trotzdem ist es meist nicht zu vermeiden, dafs nicht Spuren von Quecksilber ins Chlorcalciumrohr übergerissen werden und der Wasserstoff dadurch um 0,2 bis 0,3 pC. zu hoch ausfällt. Bei genauen Wasserstoffbestimmungen chlorhaltiger Körper kann man auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale verbrennen, da wohl ein Deficit im Kohlenstoff eintritt, nie aber im Wasserstoff.

1. 0,328 Grm. gaben mit chlorhaltigem CuO verbrannt 0,4135 CO_2 und 0,0675 H_2O.
2. 0,2145 Grm. gaben ebenso 0,289 CO_2 und 0,038 H_2O.
3. 0,249 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt 0,2865 CO_2 und 0,044 H_2O.
4. 0,246 Grm. gaben 0,6085 AgCl.
5. 0,2075 Grm. gaben 0,512 AgCl.
6. 0,281 Grm. gaben nach Gorup-Besanez mit PbO verbrannt 0,3215 CO_2 und 0,057 H_2O.
7. 0,253 Grm. mit HgO verbrannt gaben 0,3335 CO_2 und 0,046 H_2O.
8. 0,2445 Grm. gaben ebenso 0,323 CO_2 und 0,044 H_2O.

	Berechnet		Gefunden						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C_7	84	36,52	34,4	34,2	31,8	—	—	31,2	36,0	36,0
H_4	4	1,74	2,3	2,0	2,0	—	—	2,3	2,0	2,0
Cl_4	142	61,74	—	—	—	61,2	61,0	—	—	—
	230	100,00.								

Dichlortoluol-Dichlorid ist flüssig und siedet constant und unzersetzt bei 257°; specifisches Gewicht 1,518 bei 22°. Durch Chromsäurelösung wird es langsam oxydirt, wobei *Para-Dichlorbenzoësäure* entsteht:

$$C_6H_3Cl_2 . CHCl_2 + O + H_2O = C_6H_3Cl_2 . CO_2H + 2\,HCl.$$

Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° spaltet es sich in HCl und den *Aldehyd* der *Para-Dichlorbenzoësäure*:

$$C_6H_3Cl_2 . CHCl_2 + H_2O = C_6H_3Cl_2 . CHO + 2\,HCl.$$

Eine mit der unsrigen vielleicht nur isomere Verbindung hat O. Pieper*) erhalten. Aus dem mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol setzten sich Krystalle ab, denen Pieper die Formel $C_7H_6Cl_8$ giebt. Durch Behandeln mit alkoholischem Natron entstand daraus, neben NaCl und einer Spur Para-Dichlorbenzoësäure, das ölige Chlorid $C_7H_4Cl_4$, welches aber nach Pieper bei 280 bis 290° siedet, während unser 2—2 bei 257° kocht. Will man den Krystallen nicht lieber die Formel $C_7H_8Cl_8$ **) geben, wo dann

$$C_7H_8Cl_8 = C_7H_4Cl_4 + 4\,HCl$$

die Bildung des Oels leicht erklärt, so muss man die a priori wenig wahrscheinliche Zersetzung annehmen

$$C_7H_6Cl_8 = C_7H_4Cl_4 + 2\,HCl + 2\,Cl.$$

---

*) Diese Annalen CXLII, 304.

**)

	Berechnet für $C_7H_6Cl_8$	Berechnet für $C_7H_8Cl_8$	Gefunden (Pieper)
C	22,6	22,3	23,1
H	1,7	2,1	1,9
Cl	75,7	75,6	75,8.

Der Umstand, dafs Pieper den Schmelzpunkt seiner Para-Dichlorbenzoësäure genau ebenso beobachtete (203°) wie wir, spricht für die Identität beider Körper $C_7H_4Cl_4$; doch ist der von ihm angegebene Siedepunkt für $C_7H_4Cl_4$ jedenfalls zu hoch. Keine der von uns beobachteten isomeren Formen $C_7H_4Cl_4$ zeigt einen so hohen Kochpunkt. Die Natur des von Pieper erhaltenen Productes wird sich durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 250° leicht ermitteln lassen.

4. *Chlortoluol-Trichlorid*, $C_6H_4Cl.CCl_3$ (1 — 3). Bildet sich, wenn man in mit Jod versetztes Toluol-Trichlorid (0 — 3) die erforderliche Menge Chlor einleitet und dann fractionirt. Letzteres gelingt nur mit grofser Mühe, und es ist nicht zu bezweifeln, dafs derselbe Körper sich viel leichter wird darstellen lassen durch Behandeln von Chlortoluol (1 — 0) mit Chlor in der Siedehitze. Wir haben einstweilen nur den ersteren Weg eingeschlagen, und zwar aus dem wesentlichen Grunde, weil wir direct bestimmen wollten, ob die *drei* bereits im Toluol-Trichlorid enthaltenen Chloratome die Stellung des neu eintretenden Chloratoms beeinflussen würden. Wie das Folgende zeigen wird, ist das nicht der Fall.

0,473 Grm. gaben 1,177 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	61,7	61,2.

Chlortoluol-Trichlorid siedet unzersetzt bei 245°. Es ist flüssig. Mit Wasser auf 200° erhitzt zerfällt es vollständig in HCl und *Para-Chlorbenzoësäure*:

$$C_6H_4Cl.CCl_3 + 2\,H_2O = C_6H_4Cl.CO_2H + 3\,HCl.$$

Um die Natur der hierbei gebildeten Säure näher zu ermitteln, wurde dieselbe an *Kalk* gebunden und das erhaltene Kalksalz einigemale umkrystallisirt. Es resultirte ein Salz, welches Krystallform, Löslichkeit und Krystallwassergehalt

des para-chlorbenzoësauren Kalks*) besafs : $Ca(C_7H_4ClO_3)_2 + 3H_2O$.

1. 0,141 Grm. verloren bei 170° 0,1735 H_2O und gaben 0,085 CaO.
2. 1,228 Grm. über H_2SO_4 getrocknet verloren bei 150° 0,1615 H_2O und gaben 0,172 CaO.

		Gefunden	
	Berechnet	1.	2.
$3H_2O$	13,3	13,2	13,1
Ca	11,4	11,6	11,5.

Die aus dem reinen Salze abgeschiedene Säure hat den Schmelzpunkt 236° und alle übrigen Eigenschaften der *Para-Chlorbenzoësäure*. Wie schon oben angedeutet hält es sehr schwer, ein völlig reines Präparat 1 — 3 herzustellen. Fast stets enthält es noch Spuren des Toluol-Trichlorids 0 — 3 beigemengt, woher die entstandene Para-Chlorbenzoësäure auch meist durch etwas *Benzoësäure* verunreinigt ist. Die rohe Säure zeigt daher auch stets einen viel niedrigeren Schmelzpunkt. Durch das Umkrystallisiren des Kalksalzes bleibt der löslichere benzoësaure Kalk in der Mutterlauge. Auch kann man die Para-Chlorbenzoësäure von den letzten Spuren Benzoësäure dadurch befreien, dafs man dieselbe in Ammoniak löst und die stark verdünnte Lösung mit Salzsäure fällt.

Wie man sieht üben die *drei* Chloratome im Methyl des 0 — 3 keinen Einflufs auf die Stellung des Chlors im Phenyl aus. Dieses Resultat ist sehr bemerkenswerth. In einer früheren Abhandlung**) wurde nachgewiesen, dafs sich Toluol-Trichlorid leicht nitrirt und dabei unmittelbar in *normale* Nitrobenzoësäure übergeht. *Es nehmen also bei Substitution in einem und demselben Körper Cl und NO_2 nicht identische*

*) Diese Annalen CXXXIII, 248.

**) Daselbst CXLVI, 333.

Stellen ein, wie solches bis jetzt allgemein als selbstverständlich angenommen wurde. Da sich O — 3 durch Behandlung von Chlorbenzoyl mit PCl_5 darstellen läfst, also direct aus Benzoësäure, so ergeben unsere Versuche einen sehr einfachen Weg, um von einer Säure ausgehend neben den *normalen* Substitutionsproducten auch Glieder der sogenannten Para-Reihe derselben zu erhalten.

Unser Chlorid 1 — 3 hat, obwohl in minder reinem Zustande, bereits Limpricht*) unter Händen gehabt. Er erhielt es neben O — 3, beim Behandeln von Chlorbenzoyl mit PCl_5:

$$C_6H_5.COCl + PCl_5 = C_6H_5.CCl_3 + POCl_3 \text{ und}$$
$$C_6H_5.COCl + 2\,PCl_5 = C_6H_4Cl.CCl_3 + POCl_3 + HCl + PCl_5.$$

Er fand dafür früher den Siedepunkt 250° und das specifische Gewicht 1,74 — 1,76**) (?), später den Siedepunkt 255° (cor.) und das spec. Gew. = 1,495 bei 14°. Die daraus durch Zersetzen mit Wasser erhaltene „Chlorbenzoësäure fing bei 140° zu schmelzen an, enthielt aber noch Spuren einer erst in höherer Temperatur schmelzenden Substanz." — War also wohl auch nur durch Benzoësäure verunreinigte Para-Chlorbenzoësäure.

Da es *dreierlei* Chlorbenzoësäuren giebt, so mufs es auch *dreierlei* Chloride 1 — 3 geben und wirklich sind diese 3 Formen alle bekannt. Durch Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 erhielten Kolbe und Lautemann***) neben Chlorsalylsäure-Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$ auch einen indifferenten krystallisirten Körper $C_7H_4Cl_4$, der bei 30° schmolz, bei 260° siedete und ein spec. Gew. von 1,51 besafs. Mit Wasser auf 150° erhitzt zerfiel derselbe in HCl und *Chlorsalylsäure*, war

*) Diese Annalen CXXIV, 57 und CXXXIX, 326.

**) Wahrscheinlich ein Schreibfehler. Heifst vielleicht 1,46 bis 1,47.

***) Diese Annalen CXV, 195.

also ebenfalls $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$. Beim Behandeln von schwefelsaurem Silber mit Chlorbenzoyl erhielten Carius und Kämmerer*): eine mit Sulfobenzoësäure isomere *Benzoschwefelsäure*, deren Chlorid, sowie dasjenige der Sulfobenzoësäure, mit überschüssigem PCl_5 erhitzt den Körper $C_7H_4Cl_4$ lieferte. Letzterer war eine bei — 5 bis — 10° nicht erstarrende Flüssigkeit, siedete bei 235°, wurde durch Kali nicht verändert, und zerfiel mit Wasser auf 150° erhitzt in HCl und *normale Chlorbenzoësäure*. Auch ihm kommt also die rationelle Formel $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$ zu. Man könnte die drei Körper durch die Zeichen n (Normal-), p (Para-) und m (Meta-Salyl) als n $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$, p $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$ und m $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$ unterscheiden.

II. *Isomere Pentachlortoluole.*

Auch vom Pentachlortoluol sind noch vier isomere Formen möglich:

$C_6Cl_5 \cdot CH_3$;	$C_6HCl_4 \cdot CH_2Cl$;	$C_6H_2Cl_3 \cdot CHCl_2$;	$C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$
5—0	4—1	3—2	2—3.

1. *Pentachlortoluol*, $C_6Cl_5 \cdot CH_3$ (5 — 0). Die Darstellung dieses Körpers wurde bereits oben, gelegentlich der Darstellung von 4 — 0, ausführlich beschrieben. Durch seinen hohen Siedepunkt, besonders aber wegen seiner geringen Löslichkeit in den gewöhnlichen Reagentien wird dieser Körper sehr leicht rein erhalten. Am Besten krystallisirt man ihn aus Benzol um.

0,2495 Grm. gaben 0,678 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	67,1	67,2.

Pentachlortoluol siedet unzersetzt bei 301° und schmilzt bei 218°. Es ist in Benzol, namentlich in siedendem, ziem-

*) Diese Annalen CXXXI, 158.

lich leicht löslich, sehr wenig in kochendem absolutem Alkohol und Aether. In kaltem Schwefelkohlenstoff löst es sich schwer, leichter in siedendem. Aus Benzol krystallisirt es in langen, blendend weifsen, haarfeinen Nadeln. Es zeigt gegen Reagentien eine grofse Beständigkeit. Kochende rauchende Salpetersäure ist ohne Wirkung darauf.

Tetrachlortoluol-Chlorid, $C_6HCl_4 . CH_2Cl$ (4 — 1). Bildet sich beim Behandeln von 4 — 0 mit Chlor in der Siedehitze. Man leitet so lange Chlor ein, bis je 100 Grm. 4 — 0 um 11,5 Grm. zugenommen, reinigt durch Fractioniren, was unschwer gelingt.

0,263 Grm. gaben 0,710 AgCl.

	Berechnet	Gefunden.
Cl	67,1	66,7.

Tetrachlortoluol-Chlorid ist eine fast ganz unzersetzt bei 296° siedende Verbindung. Spec. Gew. 1,634 bei 25°. Es ist flüssig und geht leicht doppelte Zersetzungen ein, indem dabei ein Chloratom austritt. Mit Kaliumacetat und Alkohol erhitzt bildet sich z. B. sehr leicht *essigsaures Para-Tetrachlorbenzyl*:

$$C_6HCl_4 . CH_2Cl + C_2H_3O_2K = C_6HCl_4 . CH_2(C_2H_3O_2) + KCl.$$

3. *Trichlortoluol-Dichlorid*, $C_6H_2Cl_3 . CHCl_2$ (3 — 2). Man läfst auf 3 — 0 so lange Chlor in der Siedehitze einwirken, bis je 100 Thl. desselben um 35 Thl. zugenommen haben.

0,474 Grm. gaben 1,274 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	67,1	66,4.

Trichlortoluol-Dichlorid siedet fast ohne Zersetzung bei 280 bis 281°. Es ist flüssig, erstarrt unter 0° zu feinen nadelförmigen Krystallen und hat bei 22° das spec. Gewicht 1,607. Mit Wasser auf 250° erhitzt zerfällt es in HCl und den *Aldehyd* der *Para-Trichlorbenzoësäure*:

$$C_6H_2Cl_3 . CHCl_2 + H_2O = C_6H_2Cl_3 . COH + 2\,HCl.$$

4. *Diaklortoluol-Trichlorid*, $C_6H_3Cl_2 . CCl_3$ (2 — 3). Man leitet in siedendes Dichlortoluol (2 — 0) so lange Chlor ein, als noch Absorption erfolgt. Es wird schliefslich alles 2 — 0 in 2 — 3 verwandelt, so dafs die Reindarstellung dieses Körpers, wie bekanntlich auch von 0 — 3, auf diese Weise sehr leicht gelingt. Wir wollen nicht unterlassen, hier besonders hervorzuheben, dafs sich bei der Darstellung von 2 — 3 alle die Erscheinungen wiederholen, auf welche wir früher*) gelegentlich der Bereitung von 0 — 3 aufmerksam gemacht haben. Leitet man nämlich in siedendes 2 — 0 Chlor ein, so wird im Methyl desselben ein Wasserstoffatom nach dem anderen durch Chlor vertreten, bis man an die Grenze 2 — 3 kommt, wo alle Wirkung des Chlors aufhört. Wie lange man auch darüber hinaus Chlor einleitet, *es findet nicht die mindeste Absorption statt.* So wie man aber das Präparat mit Jod versetzt, beginnt die Wirkung des Chlors aufs Neue und erstreckt sich jetzt aber natürlich nur auf den Wasserstoff des Phenyls.

0,420 Grm. gaben 1,131 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	67,1	66,7.

Dichlortoluol-Trichlorid siedet ohne merkliche Zersetzung bei 273°. Es ist flüssig und hat bei 21° das spec. Gew. 1,587. Es geht leicht doppelte Zersetzungen ein, wobei stets *drei* Chloratome austreten.

Mit *Wasser* auf 200° erhitzt zerfällt es in Salzsäure und *Para-Dichlorbenzoësäure :*

$$C_6H_3Cl_2 . CCl_3 + 2\,H_2O = C_6H_3Cl_2 . CO_2H + 3\,HCl.$$

Mit absolutem *Alkohol* auf 180° erhitzt liefert es, neben Chloräthyl und Aethyloxyd, *para-dichlorbenzoësauren Aether :*

$$C_6H_3Cl_2 . CCl_3 + 2\,C_2H_6O = C_6H_3Cl_2 . CO_2(C_2H_5) + C_2H_5Cl + 2\,HCl.$$

*) Diese Annalen CXLVI, 332.

Mit nicht zu viel wässerigem Ammoniak auf 200° erhitzt entsteht *Para-Dichlorbenzoësäure-Amid*, offenbar von zunächst gebildetem *Nitril* herrührend:

$$C_6H_3Cl_2.CCl_3 + NH_3 + H_2O = C_6H_3Cl_2.CONH_2 + 3\,HCl.$$

Bei überschüssigem Ammoniak treten tiefere Zersetzungen ein, über welche an einer anderen Stelle berichtet werden soll.

Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und höchst concentrirter Salpetersäure wirkt auf 2 — 3 lebhaft ein. Beim Verdünnen mit Wasser wurde daraus ein bald erstarrendes Oel gefällt, das sich als wesentlich aus einer Nitrosäure bestehend erwies. An Baryt gebunden wurde daraus ein gut krystallisirendes Barytsalz dargestellt, dessen Ba-Gehalt genau mit monochlornitrobenzoësaurem Baryum übereinstimmte. Es scheint demnach, als wäre bei dieser Reaction eine tiefere Zersetzung eingetreten, unter Elimination eines Chloratoms im Phenyl. Bemerkenswerth ist jedenfalls, mit welcher Leichtigkeit gerade bei dieser Reaction *alle drei* Chloratome der Methylgruppe austreten. Bekanntlich verhält sich 0 — 3 gegen concentrirte Salpetersäure genau ebenso *).

Beim Behandeln von Chlorbenzoyl mit PCl_5 hat Limpricht**) unter Anderem einen über 340° siedenden Körper erhalten, in welchem er die Gegenwart eines Chlorids $C_7H_3Cl_5$ für wahrscheinlich hält. Obgleich der von Limpricht beobachtete Siedepunkt beträchtlich höher liegt, als der von uns für 2 — 3 gefundene, so ist doch anzunehmen, dafs, falls in obiger Reaction wirklich ein Körper $C_7H_3Cl_5$ entsteht, was durchaus nicht unwahrscheinlich ist, dieser wohl mit unserem 2 — 3 identisch sein wird.

*) Diese Annalen CXLVI, 333.

**) Daselbst CXXXIV, 60.

III. *Isomère Hexachlortoluole.*

Mit steigendem Chlorgehalt mufs natürlich die Zahl der isomeren Chlortoluole abnehmen. So sind von der Form $C_7H_2Cl_6$ nur *drei* Körper möglich :

$C_6Cl_5 . CH_2Cl$;	$C_6HCl_4 . CHCl_2$;	$C_6H_2Cl_3 . CCl_3$
5—1	4—2	3—3.

1. *Pentachlortoluol-Chlorid*, $C_6Cl_5 . CH_2Cl$ (5 — 1). Auch dieser Körper bildet sich noch beim Behandeln von 5 — 0 mit Chlor in der Siedehitze; doch ist es wegen des hohen Schmelzpunktes und Siedepunktes (301°) des letzteren durchaus gerathener, den Körper aus Toluol-Chlorid (0 — 1) zu bereiten. Man versetzt Toluol-Chlorid mit etwas Jod und leitet so lange trockenes Chlor ein, als noch eine Gewichtszunahme erfolgt. Dann wascht man mit Natron, entwässert und destillirt. Der Siedepunkt dieses Körpers ergiebt, dafs derselbe wesentlich aus 3 — 1 und 4 — 1 besteht. Da bei der Destillation, wie stets in diesem Falle, viel freies Jod auftritt, so mufs das Destillat mit Natron gewaschen und aufs Neue destillirt werden. Diese Operation ist nöthigenfalls noch ein- oder zweimal zu wiederholen, denn vor dem Hinzufügen des Chlorantimons mufs *jede Spur* von freiem Jod entfernt werden. Wollte man selbst zu der nur rothgefärbten Flüssigkeit das $SbCl_5$ hinzufügen, so würde man keine Spur 5—1 erhalten, sondern nur schwarze schmierige Producte, die sich bei der Destillation völlig zersetzen. Das völlig jodfreie Chlorid wird dann mit dem zehnten Theil seines Gewichtes an $SbCl_3$ versetzt und nun Chlor eingeleitet, indem man durch gelindes Erwärmen die sich ausscheidenden Krystalle zu verflüssigen sucht. Es ist nicht vortheilhaft, das $SbCl_3$ bei diesem Versuche durch $SbCl_5$ zu ersetzen, weil merkwürdigerweise in diesem Falle die Absorption des Chlors langsamer erfolgt. Man mufs stärker erhitzen und erhält viel flüssiges Nebenproduct. Erfolgt keine Gewichtszunahme

mehr, so entfernt man das Chlorantimon durch concentrirtes HCl, wascht mit Wasser, destillirt und krystallisirt schliefslich aus einem Gemische von Alkohol und Benzol um.

0,2265 Grm. gaben 0,657 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	71,3	71,6.

Pentachlortoluol-Chlorid fällt beim Erkalten einer Lösung in Benzol-Alkohol in feinen Krystallen heraus. Bei langsamerem Krystallisiren erhält man blendend weifse feine Krystallnadeln. Es schmilzt bei 103° und erstarrt beim Erkalten sternförmig strahlig. Es siedet unzersetzt bei 325 bis 327°. In kochendem absolutem Alkohol löst es sich schwer, in kaltem gar nicht. Aether, namentlich kochender, löst mehr. Am Besten wendet man zum Umkrystallisiren ein Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol an. Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 200° wird Chlorkalium und *essigsaures Pentachlorbenzyl* gebildet:

$$C_6Cl_5 . CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_6Cl_5 . CH_2(C_2H_3O_2) + KCl.$$

2. *Tetrachlortoluol-Dichlorid*, $C_6HCl_4 . CHCl_2$ (4 — 2). Man leitet in siedendes 4 — 0 so lange Chlor ein, als noch Absorption erfolgt. Es wird dadurch nicht alles 4 — 0 in 4 — 3 verwandelt, sondern man erhält ein Gemenge von 4 — 2 und 4 — 3, das man durch Fractioniren trennt. Weil die Siedepunkte beider Körper (305 bis 306 und 316°) nahe aneinander liegen, gelingt die Trennung derselben nicht ohne Mühe. Enthält 4 — 2 noch 4 — 3 beigemengt, so scheidet es beim Stehen Krystalle von 4 — 3 aus.

0,303 Grm. gaben 0,865 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	71,3	70,6.

Tetrachlortoluol-Dichlorid ist flüssig, hat bei 25° das spec. Gewicht 1,704 und siedet unzersetzt bei 305 bis 306°. Mit Wasser auf 250° erhitzt zerfällt es in Salzsäure und den Aldehyd der *Para-Tetrachlorbenzoësäure*:

$$C_6HCl_4 . CHCl_2 + H_2O = C_6HCl_4 . COH + 2HCl.$$

Siedendes Tetrachlortoluol (4 — 0) absorbirte nur die zur Bildung von 4 — 2 erforderliche Menge Chlor. Wie wir aber oben anführten erhält man trotzdem ein Gemenge von 4 — 2 und 4 — 3. Dafs die Gegenwart des letzteren sich nicht von vorn herein durch eine weitere Gewichtszunahme des Apparates bemerklich machte, erklärt sich durch die Bildung einiger Nebensubstanzen, welche ihre Entstehung offenbar der hohen Temperatur verdanken, bei welcher die Operation überhaupt vorgenommen werden mufs. Als wir nämlich bei 295° siedendes 4 — 1 in dieser Weise der Wirkung des Chlors unterwarfen, beobachteten wir, dafs beim Destilliren das Product schon unter 280° zu sieden anfing. Neben den hochsiedenden 4 — 2 und 4 — 3 war also eine niedrig siedende Substanz entstanden. Durch wiederholtes Fractioniren sammelte sich dieser Antheil wesentlich zwischen 280 und 290°. Er war nicht sehr beträchtlich. Nach einigem Stehen schieden sich aus der Flüssigkeit *Krystalle* aus, die wir abpreſsten und analysirten. Sie entsprachen der Formel $C_7H_2Cl_6$.

1. 0,1985 Grm. gaben 0,568 AgCl.
2. 0,584 Grm. gaben 0,032 H_2O und 0,607 CO_2.

	Berechnet		Gefunden 1.	Gefunden 2.
C_7	84	28,1	—	28,3
H_2	2	0,7	—	0,6
Cl_6	213	71,2	70,7	—
	299	100,0.		

Demnach sind diese *Krystalle* isomer mit 4 — 2. Sie unterscheiden sich von letzterem durch den niedrigeren Siedepunkt und Schmelzpunkt (84°). Man könnte dadurch veranlafst werden, sie für das gleich näher zu beschreibende Trichlortoluol-Trichlorid (3 — 3) zu halten. Doch von diesem

unterscheiden sie sich durch ihre Beständigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 300° bleiben die Krystalle nämlich unverändert. Es war keine freie Salzsäure aufgetreten und es hatte sich keine organische Säure gebildet. Demnach liegt hier wohl einer von den vielen Isomeriefällen vor, die sich von einer Nebenreihe der Toluolderivate ableiten.

4. *Trichlortoluol-Trichlorid*, $C_6H_2Cl_3 . CCl_3$ (3 — 3). Man leitet in siedendes Trichlortoluol so lange Chlor ein, als noch Absorption erfolgt, und fractionirt. Die zwischen 294 und 302° übergehende Portion erstarrt bald. Man preſst die feste Masse zur Entfernung von dem beigemengten Oele zwischen Fliefspapier ab und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

0,4195 Grm. gaben 1,202 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	71,2 %	70,8.

Durch die Entfernung des niedrig siedenden beigemengten Oeles erhebt sich der Siedepunkt des reinen 3 — 3 auf 307 bis 308°.

Trichlortoluol-Trichlorid krystallisirt aus Alkohol in blendend weifsen seideglänzenden sehr feinen Nadeln, die oft eine Länge von $^1/_2$ Zoll erreichen. Es schmilzt bei 82° und siedet unzersetzt bei 307 bis 308°. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Mit Wasser auf 250° erhitzt zerfällt es fast quantitativ in HCl und *Para-Trichlorbenzoësäure :*

$$C_6H_2Cl_3 . CCl_3 + 2\,H_2O = C_6H_2Cl_3 . CO_2H + 3\,HCl.$$

Auch gelegentlich der Darstellung von 3 — 3 aus 3 — 0 haben wir die Bildung einer geringen Menge eines Nebenproductes beobachtet. Beim Fractioniren des Rohproductes gingen nämlich die ersten Antheile schon bei 240 bis 250° über und erstarrten sofort zum Brei. Die Krystalle wurden abgepreſst, mit Ammoniak gewaschen und aus einem Gemisch von Benzol und wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. In

absolutem Alkohol, selbst in kochendem, war dieser Körper sehr schwer löslich. Er löst sich leicht in Benzol und wurde aus dieser Lösung durch absoluten Alkohol gefällt. Aus Benzol-Alkohol krystallisirt er in haarfeinen weifsen Nadeln. Schmelzpunkt = 139°. Durch Erhitzen mit Wasser auf 300° blieb der Körper unverändert.

1. 0,278 Grm. gaben 0,742 AgCl.
2. 0,2375 Grm. gaben 0,2845 CO_2 und 0,0275 H_2O.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_7	84	31,8	—	32,7
H_2	3	1,1	—	1,3
Cl_5	177,5	67,1	65,9	—
	264,5.			

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht hier eher einem isomeren Pentachlortoluol.

IV. *Isomere Heptachlortoluole.*

Der Theorie nach kann es von der Form C_7HCl_7 nur *zwei* Isomere geben, und für das *Perchlortoluol* C_7Cl_8 bliebe natürlich nur eine Form übrig :

$$C_6Cl_5 . CHCl_2 ; \qquad C_6Cl_4H . CCl_3$$
$$C_6Cl_5 . CCl_3 = C_7Cl_8.$$

Wir haben in der That die beiden obigen Repräsentanten des Heptachlortoluols erhalten, dagegen sind alle unsere Versuche, ein Perchlortoluol (Chlorkohlenstoff) darzustellen, völlig fruchtlos geblieben.

1. *Pentachlortoluol-Dichlorid*, $C_6Cl_5 . CHCl_2$ (5 — 2). Es wurde bereits oben, gelegentlich der Darstellung von 5 — 1 bemerkt, dafs aus leicht begreiflichen Gründen das Behandelte von 5 — 0 mit Chlor in der Siedehitze mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir mufsten daher von vornherein darauf verzichten, 5 — 2 aus 5 — 0 zu bereiten, und

haben den gesuchten Körper aus 0 — 2 dargestellt. In mit Jod versetztes Toluol-Dichlorid ($C_6H_5 . CHCl_2$) leitet man zunächst so lange Chlor ein, als noch Absorption erfolgt. Durch wiederholtes Destilliren und Schütteln mit Natronlauge entfernt man jede Spur Jod, dann giebt man $SbCl_5$ hinzu und leitet aufs Neue Chlor ein. Beim Destilliren der vom Antimon gehörig befreiten Masse ergab sich, dafs nur wenig des gewünschten Körpers erhalten war. Es wurde deshalb das gesammte Chlorid mit dem drei- bis vierfachen seines Gewichtes an $SbCl_5$ versetzt und nach längerem Digeriren das überschüssige $SbCl_5$ abdestillirt. Wir erhielten nun eine ansehnliche Menge eines zwischen 310 und 340° siedenden Destillates, welches, wie die specielle Untersuchung erwies, aus drei verschiedenen Körpern bestand.

Das rohe Destillat wurde so oft mit 80procentigem Alkohol ausgekocht, als noch merkliche Mengen ausgezogen wurden. Hierdurch gingen 5 — 2 und 4 — 3 in Lösung, während der dritte Körper ungelöst zurückblieb. Die Menge dieses letzteren war ungefähr gleich der von 5 — 2, während von 4 — 3, das nur aus vorhergebildetem 4 — 2 bei der hohen Temperatur entstanden sein konnte, sehr wenig erhalten wurde. Die in den Alkohol übergegangenen Chloride wurden vereinigt und destillirt. Das Meiste ging zwischen 332 und 335°, wesentlich bei 334° über. Es enthielt noch etwas 4 — 3 beigemengt, von dem es durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Erhitzen mit Wasser auf 300° befreit wurde.

0,209 Grm. gaben 0,626 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	74,5	74,2.

Pentachlortoluol-Dichlorid krystallisirt in blendend weifsen flachen länglichen, dreieckig zugespitzten Blättchen, die sich schon äufserlich von den Krystallen des 4 — 3 scharf

unterscheiden. Es schmilzt bei 109° und siedet unzersetzt bei 334°. In kaltem Weingeist löst es sich wenig, leichter in siedendem. Dafs dem Körper die von uns angenommene rationelle Formel zukommt, können wir nur aus seiner Bildungsweise und dem Siedepunkte ableiten. Gegen Reagentien zeigt er eine grofse Beständigkeit. Durch Erhitzen mit Wasser auf 300° bleibt er völlig unverändert. Es giebt diefs ein einfaches Mittel ab, ihn von Spuren von beigemengtem 4—3 zu trennen, denn letzteres wird hierbei in HCl und *Paratetrachlorbenzoësäure* gespalten. Ist ^{5}5 — 2 noch mit 4 — 3 gemengt, so zeigt es einen niedrigeren Schmelzpunkt. Als wir ein solches Chlorid mit Wasser auf 300° erhitzten, wurde freie Salzsäure gebildet und durch Ammoniak konnte eine geringe Menge einer organischen Säure ausgezogen werden. Zugleich war der Schmelzpunkt des unveränderten Chlorids erhöht.

2. *Tetrachlortoluol - Trichlorid*, $C_6HCl_4 . CCl_3$ (4 — 3). Es ist schon Seite 304 angeführt worden, dafs man diesen Körper neben 4 — 2 erhält, beim Behandeln von 4 — 0 mit Chlor in der Siedehitze. Derselbe bildet sich in geringer Menge beim Destilliren von 3 — 3 mit $SbCl_5$ und als Nebenproduct bei der Darstellung von 5 — 2. Am Geeignetsten ist seine Darstellung aus 4 — 0. Da 4 — 2 flüssig, 4 — 3 aber fest ist, so hat wohl die Reindarstellung des ersteren einige Schwierigkeiten, nicht aber die des letzteren. Das bei 310 bis 320° übergehende Chlorid erstarrt nach einiger Zeit zum Krystallbrei, den man abpreſst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

0,2405 Grm. gaben 0,721 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	74,5	74,1.

Tetrachlortoluol - Trichlorid krystallisirt bei raschem Erkalten in feinen kurzen Nadeln, bei langsamem in blendend

weifsen Blättchen. Es schmilzt bei 104° und siedet unzersetzt bei 316°. Beim Erhitzen mit Brom über 200° bleibt es unverändert. Durch Erhitzen mit Wasser auf 270° wird es langsam zersetzt in Salzsäure und *Para-Tetrachlorbenzoësäure*

$$C_6HCl_4 . CCl_3 + 2\,H_2O = C_6HCl_4 . CO_2H + 3\,HCl.$$

Beim *Destilliren* mit $SbCl_5$ bleibt 4 — 3 unverändert.

3. *Perchlorbenzol*, C_6Cl_6. — Für die Darstellung eines *Perchlortoluols* C_7Cl_8 schien uns zunächst das Behandeln von 3 — 3 mit überschüssigem $SbCl_5$ der einfachste Weg zu sein. Als wir aber den Versuch ausführten, erhielten wir statt des gewünschten Körpers nur *Perchlorbenzol*. Und stets dieser Körper war es, der sich bildete, als wir die Versuche zur Darstellung des Chlorkohlenstoffes C_7Cl_8 in der mannigfachsten Weise variirten.

Destillirt man 3—3 mit dem 7- bis 8fachen seines Gewichtes an $SbCl_5$, so läfst sich aus den zuletzt übergehenden Antheilen leicht Perchlorbenzol gewinnen. Das von Antimon durch Behandeln mit Salzsäure möglichst befreite Product wird wiederholt mit 80procentigem Alkohol ausgekocht, um das beigemengte 4 — 3 zu entfernen. Den Rückstand krystallisirt man aus Benzol um, oder löst in Benzol und fällt mit absolutem Alkohol.

In gleicher Weise entsteht *Perchlorbenzol* durch Destilliren von 5 — 1 mit $SbCl_5$. Endlich bildet sich dieser Körper auch durch Erhitzen von 4 — 3 oder 5 — 2 mit $SbCl_5$ auf 280° im zugeschmolzenen Rohr.

Perchlorbenzol gebildet I. aus 3—3 :

1. 0,1765 Grm. gaben 0,532 AgCl.
2. 0,2565 Grm. gaben 0,7715 AgCl.
3. 0,278 Grm. gaben 0,2585 CO_2 und 0,0095 H_2O.

II. Aus 0—2 :

4. 0,1965 Grm. gaben 0,598 AgCl.
5. 0,1905 Grm. gaben 0,578 AgCl.
6. 0,3075 Grm. gaben 0,930 AgCl.

III. Aus 5—1 :

7. 0,2175 Grm. gaben 0,659 AgCl.

	Berechnet		Gefunden						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C_6	72	25,3	—	—	25,4	—	—	—	—
Cl_6	213	74,7	74,5	74,4	(H = 0,4)	75,1	74,8	74,8	74,9
	285	100,0.							

Perchlorbenzol krystallisirt aus Benzol-Alkohol in blendend weifsen seideglänzenden langen Nadeln. Beim freiwilligen Verdunsten der Benzollösung bilden sich längere und dickere Krystalle. Es schmilzt bei 221° und siedet ganz constant und vollkommen unzersetzt bei 310°. (Corrigirt für unser Instrument würden dieselben Zahlen 227,6° und 322,2° betragen.) In siedendem Alkohol ist es sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht. Es löst sich leichter in Benzol, namentlich in kochendem. In Aether ist es schwer löslich. Gegen Reagentien zeigt es eine grofse Beständigkeit. Durch Erhitzen mit Wasser auf 280°, oder mit Brom oder mit $SbCl_5$ bleibt es vollkommen unverändert. — Wie die Analyse zeigt, ist die Zusammensetzung des Perchlorbenzols von der des siebenfach-gechlorten Toluols so gut wie gar nicht unterschieden.

	Berechnet	
	C_6Cl_6	C_7HCl_7
C	25,3	25,2
Cl	74,7	74,5
H	—	0,3
	100,0	100,0.

Und wirklich glaubten wir Anfangs *) eine dritte Form des Heptachlortoluols unter Händen zu haben. Eine eingehende vergleichende Untersuchung unseres Körpers mit dem nach Hugo Müller's Verfahren **) dargestellten *Perchlorbenzol*

*) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 75.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. für 1864, S. 523.

ergab aber eine absolute Identität beider. Hugo Müller giebt den Schmelzpunkt 220°, Jungfleisch*) den Schmelzpunkt 226° und den Siedepunkt 326°. Da aber letztere beiden Angaben *corrigirte* Temperaturen sind, so darf die Differenz mit unseren directen Beobachtungen nicht auffallen. Bei so hohen Temperaturen werden die Thermometerangaben sehr unsicher, und wir haben es daher vorgezogen, das von uns direct dargestellte Perchlorbenzol mit demselben Thermometer und in denselben Gefäfsen zu vergleichen. Wir fanden genau denselben Siedepunkt und Schmelzpunkt, genau dieselbe Krystallform und dieselbe Löslichkeit.

I. 20 CC. einer bei 16,5° gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff von Perchlorbenzol hinterliefsen beim Verdunsten 0,406 Grm. Substanz.

II. 20 CC. einer eben solchen Lösung von aus Toluol erhaltener Substanz hinterliefsen 0,403 Grm.

Die Identität beider Körper ist somit zweifellos. Es ergiebt sich somit als schliefsliches Resultat unserer Beobachtungen, dafs ein Chlorkohlenstoff von der Formel C_7Cl_8 nicht zu existiren vermag. Bei allen Versuchen, in den Chlortoluolen das letzte Wasserstoffatom zu substituiren, tritt ein Zerfallen des Toluolmoleculs ein und man erhält nur ein Benzolderivat. Dieses eigenthümliche Verhalten ist nicht auf das Toluol beschränkt. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich beim *Xylol*.

Herr N. Tawildarow, mit der Darstellung der höheren Chlorderivate des Xylols beschäftigt, liefs auf mit Jod versetztes Xylol so lange Chlor einwirken, als noch eine Absorption erfolgte. Das gewaschene und durch mehrfache Destillation von allen Spuren Jod möglichst befreite Rohproduct wurde hierauf mit $SbCl_5$ versetzt und unter Erwärmen so lange Chlor eingeleitet, als noch Absorption erfolgte.

*) Ann. chim. phys. [4] XV, 332.

Dann wurde destillirt und das über 300° Siedende besonders aufgefangen. Diesen Antheil befreite man zunächst durch Salzsäure vom $SbCl_5$, kochte wiederholt mit 80procentigem Alkohol aus, und erhielt endlich einen in Alkohol schwer löslichen Rückstand, der aus Benzol umkrystallisirt reichliche Mengen eines *Perchlorbenzols* lieferte.

0,223 Grm. gaben 0,671 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	74,7	74,3.

20 CC. einer bei 13° gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff hinterliefsen 0,398 Grm. Rückstand.

Es erübrigt noch mitzutheilen, dafs der Körper genau denselben Schmelzpunkt und Siedepunkt, sowie dieselbe Krystallform zeigte, wie die von uns aus Benzol und Toluol dargestellten Präparate.

Am Schlusse dieser ausgedehnten Arbeit angelangt, geben wir nachstehend eine tabellarische Uebersicht der von uns dargestellten Chlorderivate des Toluols. Die in der Tabelle enthaltenen Zahlenangaben nöthigen uns jedoch zu folgenden Vorbemerkungen: Sämmtliche von uns herrührenden Temperaturangaben sind *nicht corrigirt*. Ihr einziger Werth liegt darin, dafs sie sämmtlich mit demselben Thermometer und unter möglichst identischen Verhältnissen beobachtet worden sind. Trotzdem dürfen wir nicht verschweigen, dafs unsere eigenen Beobachtungen nicht jedesmal mit den in der Tabelle enthaltenen Angaben genau übereinstimmten. Mehrfach zeigten die von verschiedenen Darstellungen herrührenden Körper, obwohl stets constant siedend, doch Differenzen von mehreren Graden in den Schmelz- und namentlich in den Siedepunkten. Abgesehen von dem vielleicht verschiedenen Grade der Reinheit, sind hier doch Umstände wie Menge des Materials, Form der Retorten und dergleichen von Einflufs.

Wir haben in die Tabelle nur solche Zahlen aufgenommen, welche uns am Zuverlässigsten schienen.

Die Chlorderivate des Toluols:

0—0 [Toluol] [1]	0—1 [2]	0—2	0—3
Siedep. 110,3° Sp. G. 0,8824 (0°)	Siedep. 176° Sp.Gew.1,117(0°)	Siedep. 205° Sp. Gew. 1,255 [3] (14°)	Siedep. 214° Sp. G. 1,380 [4] (14°)
1—0	1—1	1—2	1—3
Siedep. 157° Sp. Gew. 1,080 [5] (14°)	Siedep. 214° Sp. G. 1,297 (22°)	Siedep. 234°	1) p (1—3) Sdp. 245° Sp.G. 1,495 [6] (14°) 2) m (1—3) Sdp. 260° [7] Schmelzp. 30° 3) n (1—3) Sdp. 235° [8]
2—0	2—1	2—2	2—3
Siedep. 196° Sp. G. 1,234 (21°)	Siedep. 241°	Siedep. 257° Sp. G. 1,518 (22°)	Siedep. 273° Sp. Gew. 1,587 (21°)
3—0	3—1	3—2	3—3
Siedep. 235° Schmelzp. 76°	Siedep. 273° Sp. G. 1,547 (23°)	Siedep. 281° Sp. G. 1,607 (22°)	Siedep. 307-308° Schmelzp. 82°
4—0	4—1	4—2	4—3
Siedep. 271° Schmelzp. 91-92°	Siedep. 296° Sp. G. 1,634 (25°)	Siedep. 305-306° Sp. G. 1,704 (25°)	Siedep. 316° Schmelzp. 104°
5—0	5—1	5—2	
Siedep. 301° Schmelzp. 218°	Siedep. 326° Schmelzp. 103°	Siedep. 334° Schmelzp. 109°	

[1] Warren, Zeitschrift für Chemie 1865, S. 666.
[2] Cannizzaro, diese Annalen XCVI, 246.
[3] Limpricht, daselbst CXXXIX, 317.
[4] Limpricht, daselbst CXXXIX, 323.
[5] Limpricht, daselbst CXXXIX, 306.
[6] Limpricht, daselbst CXXXIX, 326.
[7] Kolbe und Lautemann, daselbst CXV, 195.
[8] Carius und Kämmerer, daselbst CXXXI, 158.

Es ist leicht einzusehen, dafs mit obiger Uebersicht die Chlorderivate des Toluols nicht erschöpft sind. Da es *dreierlei* Chlorbenzoësäuren giebt, so mufs es auch *dreierlei* Chlortoluole $C_6H_4Cl.CH_3$ geben. Und wirklich sind die denselben entsprechenden Trichloride $C_6H_4Cl.CCl_3$ alle drei bereits dargestellt (siehe die Tabelle). Jedes Chlortoluol wird also seinerseits der Ausgangspunkt einer neuen Reihe von Chlorderivaten, und es mufs einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, festzustellen, bei welchen Gliedern der Reihe etwa die Isomerie verschwindet. Versuche zur Darstellung der isomeren Chloride 1—0 haben wir bereits begonnen.

Ueber die Oxalohydroxamsäure;

von Dr. *Heinrich Lossen.*

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxalsäureäther entsteht Oxamid; durch Einwirkung eines substituirten Ammoniaks wird ein entsprechendes substituirtes Oxamid erhalten, z. B. das Dimethyloxamid bei Anwendung von Methylamin. Das Hydroxylamin verhält sich gegen Oxaläther wie andere substituirte Ammoniake, es bildet Dihydroxyloxamid:

$$\underset{\text{Oxaläther}}{C_6H_{10}O_4} + 2\,NH_3O = \underset{\substack{\text{Dihydroxyl-}\\\text{oxamid.}}}{N_2C_2H_4O_4} + 2\,C_2H_6O$$
$$\text{Hydroxyl-amin}$$

Während aber das Dimethyloxamid, wie das Oxamid selbst, ein indifferenter Körper ist, zeigt das Dihydroxyloxamid ganz ausgesprochen den Character einer Säure. Ich will diese Säure *Oxalohydroxamsäure* nennen; es erscheint wahrscheinlich, dafs bei Einwirkung von Hydroxylamin auf

die Aether (oder Chloride oder Anhydride) anderer Säuren ebenfalls Körper erhalten werden können, welche mit der Structur eines Amids den Character einer Säure vereinigen. Giebt man dieser Klasse von Säuren den Namen der *Hydroxamsäuren*, welcher an ihre Entstehung aus Hydroxylamin, ihre amidartige Structur und ihren sauren Character erinnern soll, so ist das aus Oxaläther entstehende Product als Oxalohydroxamsäure zu bezeichnen.

Darstellung und Eigenschaften der Oxalohydroxamsäure.

Erhitzt man eine alkoholische Hydroxylaminlösung zum Sieden, setzt dann Oxaläther zu, kocht noch etwa eine Minute lang und läfst dann die klare Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich eine reichliche, aus sehr dünnen Blättchen bestehende Krystallisation aus. Dieser Körper ist das Hydroxylaminsalz der Oxalohydroxamsäure: $N_3C_2H_7O_5 = N_2C_2H_4O_4, NH_3O$. Zu seiner Bildung sind der Theorie nach 3 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Oxaläther anzuwenden; meine Versuche ergaben jedoch eine bessere Ausbeute, wenn mehr als die theoretisch erforderliche Menge von Hydroxylaminlösung angewendet wurde. Die Quantität der gebildeten Oxalohydroxamsäure bleibt stets hinter der aus der Menge des angewandten Oxaläthers berechneten bedeutend zurück.

Zur Gewinnung der Säure aus dem Hydroxylaminsalz wird letzteres mit verdünnter Salzsäure angerührt, die abgeschiedene Säure ein wenig gewaschen, ausgepreſst und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Sie bildet in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Krystalle, die unter dem Mikroscop als wohl ausgebildete Prismen erscheinen, deren Ende durch domaartige Flächen stumpf abgestumpft ist. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich langsam, bei 105° verpufft sie gleich abblitzendem Pulver; bei den Elementaranalysen ist die Säure daher mit sehr viel Kupferoxyd sorg-

fältig zu mischen und die Verbrennung sehr vorsichtig zu leiten, damit nicht eine allzu lebhafte Gasentwickelung stattfindet. Durch Kochen mit Wasser wird die Säure nicht zersetzt, durch Kochen mit Kalilauge entsteht Oxalsäure; längere Einwirkung von heifser Salzsäure spaltet sie ebenfalls in Hydroxylamin und Oxalsäure. Salpetersäure zersetzt sie vollständig; concentrirte Säure wirkt aufserordentlich heftig und unter reichlicher Bildung von salpetrigsauren Dämpfen. Die Einwirkung einer verdünnteren Salpetersäure ist schwächer und vollendet sich erst in der Wärme; nach Beendigung derselben findet sich ein Theil des Kohlenstoffs der Oxalohydroxamsäure in der rückständigen Flüssigkeit als Oxalsäure, der ganze Rest des Kohlenstoffs aber entweicht in Form gasförmiger Producte, welche bestimmt Kohlensäure, vielleicht auch Kohlenoxyd enthalten. Diese Art der Zersetzung gewährt ein Mittel, den Kohlenstoff der Oxalohydroxamsäure und namentlich ihrer Salze, die sich wegen ihrer Explodirbarkeit kaum auf dem Wege der gewöhnlichen Elementaranalyse verbrennen lassen, in folgender Weise zu bestimmen: Die Säure oder das Salz werden in verdünnter Salpetersäure, zuletzt unter Anwendung von Wärme gelöst, die entweichenden Gase durch ein glühendes Rohr, welches Kupferoxyd und metallisches Kupfer enthält, geleitet, aus welchem sie in einen Clorcalcium- und Kaliapparat treten, wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse. Die Menge des mit den gasförmigen Producten entwichenen Kohlenstoffs ergiebt sich aus der Gewichtszunahme des Kaliapparates, die Menge der gebildeten Oxalsäure wird durch Fällen mit Chlorcalcium und Verwandeln des oxalsauren Calciums in Aetzkalk bestimmt. Es ergab sich, dafs stets etwas mehr als die Hälfte des Kohlenstoffs der Oxalohydroxamsäure in Oxalsäure übergeführt wird, während etwas weniger als die Hälfte mit den gasförmigen Producten entweicht. Das Verhältnifs ist indefs kein constantes

und scheint von der Concentration der angewandten Salpetersäure abzuhängen; ein Theil der letzteren wird offenbar zur Oxydation verwendet, also reducirt; die entstehende salpetrige Säure wirkt wahrscheinlich direct zerlegend auf Oxalohydroxamsäure ein; sie wird aber je nach der Concentration der Flüssigkeit oder dem mehr oder minder raschen Verlauf der Einwirkung in wechselnder Menge unter den Reductionsproducten der Salpetersäure vorhanden sein.

Die auf die angegebene Weise ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen sind im Folgenden als Analysen mit Salpetersäure bezeichnet; es ist das Gewicht der vom Kaliapparat aufgenommenen Kohlensäure und das Gewicht des durch Glühen des oxalsauren Calciums erhaltenen Aetzkalkes angegeben. Die Analysen der Säure ergaben:

1. 0,2124 Grm. gaben 0,1599 Kohlensäure und 0,0742 Wasser.
2. 0,3567 Grm. gaben 0,2646 Kohlensäure und 0,1137 Wasser.
3. 0,4249 Grm. gaben 0,3055 Kohlensäure und 0,1353 Wasser.
4. 0,3684 Grm. gaben 0,2719 Kohlensäure und 0,107 Wasser.
5. 0,6868 Grm. mit Salpetersäure analysirt gaben 0,2257 Kohlensäure und 0,1791 Kalk.
6. 0,4923 Grm. gaben 102 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 16° und 749^{mm} Druck.
7. 0,2618 Grm. gaben 54 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 23° und 760^{mm} Druck.

	Berechnet für $N_2C_2H_4O_4$		Gefunden					
			1 u. 6.	2 u. 7.	3.	4.	5.	
N_2	28	23,33	23,78	23,27	—	—	—	
C_2	24	20,00	20,53	20,23	19,61	20,13	20,14	8,96 + 11,18
H_4	4	3,33	3,88	3,54	3,54	3,23	—	
O_4	64	53,34	—	—	—	—	—	
	120	100,00.						

Salze der Oxalohydroxamsäure.

Die meisten der bis jetzt untersuchten Salze der Oxalohydroxamsäure leiten sich von der Säure in der Weise ab,

dafs entweder 1 At. oder 2 At. Wasserstoff in einem Molecul der Säure durch Metall vertreten sind; die Zusammensetzung des Baryumsalzes ist etwas complicirter. Das Hydroxylamin-, Kalium- und Natriumsalz sind in kaltem Wasser schwer löslich, können jedoch aus hinreichenden Mengen kochenden Wassers umkrystallisirt werden; die übrigen Salze sind unlöslich in Wasser; frisch gefällt lösen sie sich in Essigsäure auf, umgekehrt schlägt aber die freie Säure aus einer Lösung von neutralem Baryumacetat langsam oxalohydroxamsaures Baryum nieder. Die Salze mit feuerbeständiger Base zersetzen sich beim Erhitzen auf 130°, höchstens 170 bis 180°, plötzlich mit heftiger Explosion und starkem Knall; ein gleiches wurde beim Natriumsalz beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet. Diese Explodirbarkeit macht das Ausführen einer Elementaranalyse fast unmöglich; die wenigen Decigramme, die zu einer Verbrennung erforderlich sind, zerschmetterten mehrfach die Verbrennungsröhren, obwohl die Substanz mit einer grofsen Menge Kupferoxyd gemischt war. Es wurde daher in der Regel nur eine Metallbestimmung und eine Bestimmung des Kohlenstoffs durch Salpetersäure ausgeführt.

Hydroxylaminsalz, $N_2C_2H_4O_4$, NH_3O; krystallisirt aus Wasser in mikroscopischen Krystallen, deren einfachste Formen rhombische oder sechsseitige Blättchen sind. Zersetzt sich schon unter 100° langsam, verpufft bei 105° ähnlich wie die Säure. Die Lösung ertheilt Papier und der Haut eine rothe Färbung, die durch Mineralsäuren verschwindet.

1. 0,4363 Grm. gaben 0,2608 Kohlensäure und 0,1846 Wasser.
2. 0,2478 Grm. gaben 0,1484 Kohlensäure und 0,1028 Wasser.
3. 0,3807 Grm. gaben 95 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 23°,5 und 753^{mm} Druck.

	Berechnet für $N_3C_2H_7O_5$		Gefunden	
			1 u. 3.	2.
N_3	42	27,45	27,82	—
C_2	24	15,69	16,30	16,33
H_7	7	4,57	4,70	4,61
O_5	80	52,29	—	—
	153	100,00		

Kaliumsalz, $N_2C_2H_3O_4K$; aus der freien Säure und Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrat zu erhalten, aus kochendem Wasser umzukrystallisiren. Bildet mikroscopische warzenförmige Krystallaggregate. — Zur Bestimmung des Metallgehaltes wird das Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann mit Schwefelsäure abgedampft und das Kaliumsulfat gewogen. Ebenso ist bei den anderen Salzen zu verfahren; dampft man nämlich mit verdünnter Schwefelsäure ohne Zusatz von Salpetersäure ab, so scheidet sich unzersetzte Oxalohydroxamsäure aus, durch deren nach dem Verdampfen des Wassers erfolgende Verpuffung die Analyse verloren geht. Das Salz wurde wie die folgenden bei 110° getrocknet.

0,326 Grm. mit Salpetersäure analysirt gaben 0,080 Kohlensäure und 0,066 Kalk.

0,3313 Grm. gaben 0,1793 Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
C	15,17	15,37 $\left\{\begin{matrix}6,69\\+\\8,68\end{matrix}\right.$
K	24,78	24,33.

Es ist bemerkenswerth, dafs weder durch überschüssiges Kaliumcarbonat, noch durch überschüssiges Kaliumhydrat ein Salz mit höherem Kaliumgehalt erhalten werden konnte.

Natriumsalz, $N_2C_2H_3O_4Na$; wie das Kaliumsalz erhalten, krystallisirt aus kochendem Wasser in mikroscopischen Täfelchen.

1. 0,6901 Grm. gaben 0,3374 Natriumsulfat.
2. 0,4556 Grm. gaben 0,2306 Natriumsulfat.
3. 0,6602 Grm. gaben 0,3326 Natriumsulfat.

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
Na	16,19	15,84	16,39	16,32.

Baryumsalz, $N_6C_6H_8O_{12}Ba_2 = N_2C_2H_2O_4Ba + (N_4C_2H_3O_4)_2Ba$. Dieses Salz wurde nach mehreren von einander verschiedenen Methoden dargestellt, aber immer der obigen Formel entsprechend zusammengesetzt gefunden. Ich erhielt es durch Fällen des Kalium- und Hydroxylaminsalzes mit Chlorbaryum; durch Zusatz von Barytwasser zu der kalten gesättigten Lösung der freien Säure, bis die Reaction nur mehr schwach sauer war, und endlich durch Zusatz von Oxalohydroxamsäure zu Baryumacetat. Das Salz bildet ein krystallinisches Pulver; unter dem Mikroscop erscheinen die am Besten ausgebildeten Krystalle als platte linsenförmige Scheibchen, häufig kreuzweise durch einander gewachsen oder rosettenartig über einander geschichtet; letztere Form hat einige Aehnlichkeit mit dem unter dem Namen der Eisenrosen bekannten Vorkommen des Eisenglanzes.

Baryumsalz, dargestellt aus Chlorbaryum und oxalohydroxamsaurem Kalium :

1. 0,3841 Grm. mit Salpetersäure analysirt gaben 0,0537 Kohlensäure und 0,067 Kalk.
2. 0,3243 Grm. gaben 0,2403 Baryumsulfat.

Baryumsalz, dargestellt aus Chlorbaryum und oxalohydroxamsaurem Hydroxylamin :

3. 0,4429 Grm. gaben 0,3219 Baryumsulfat.

Baryumsalz, dargestellt durch Zusatz von Barytwasser zu der freien Säure :

4. 0,3072 Grm. gaben 0,2214 Baryumsulfat.

Baryumsalz, dargestellt durch Zusatz der freien Säure zu Baryumacetat :

5. 0,4352 Grm. gaben 0,3140 Baryumsulfat.

Endlich noch eine Portion des letzteren Salzes, nach Auskochen mit einer sehr bedeutenden Quantität Wasser :

6. 0,5959 Grm. gaben 0,4356 Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden				
		1 u. 2.	3.	4.	5.	6.
C	11,43	11,29 { 3,81 + 7,48	—	—	—	—
Ba	43,49	43,57	42,73	42,38	42,42	42,98.

Calciumsalz, $N_2C_2H_2O_4Ca$; zu einer verdünnten Chlorcalciumlösung wird eine Lösung der freien Säure, darauf allmälig so viel Ammoniak gesetzt, dafs die Lösung noch schwach sauer reagirt. Der Anfangs sehr voluminöse Niederschlag wird allmälig zu einem krystallinischen Pulver.

0,3218 Grm., mit Salpetersäure analysirt, gaben 0,0704 Kohlensäure und 0,0636 Kalk.

0,1792 Grm. gaben 0,1556 Calciumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
C	15,19	14,44 { 5,97 + 8,47
Ca	25,32	25,54.

Zinksalz, $N_2C_2H_2O_4Zn$; aus Zinksulfat dem Calciumsalz analog dargestellt; gleicht dem letzteren.

0,2563 Grm. gaben 0,1125 Zinkoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Zn	35,52	35,22.

Silbersalz, $N_2C_2H_2O_4Ag_2$; weifser, durch das Kaliumsalz in Silbernitratlösung entstehender Niederschlag; verpufft schwächer als die anderen Salze, aber bereits unter 100°; kann daher nicht in höherer Temperatur getrocknet werden.

0,3858 Grm. gaben 0,3256 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	64,67	63,52.

Eine Lösung des Kaliumsalzes erzeugt unlösliche Niederschläge in den Lösungen der Strontium-, Nickel-, Kobalt-, Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Die Fällungen in Silber-,

Kupfer- und Quecksilberlösungen reduciren sich leicht, wenn sie mit dem Hydroxylaminsalz anstatt mit dem Kaliumsalz gemacht werden.

In dem Vorstehenden ist in Bezug auf die Structur der Oxalohydroxamsäure die einfachste und zunächst liegende Annahme gemacht, dafs dieselbe Dihydroxyloxamid $C_2O_2{}^{NH.OH}_{NH.OH}$ ist. Es erscheint ferner wahrscheinlich, dafs die beiden durch Sauerstoff an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome diejenigen sind, welche durch Metall ersetzt werden können. Danach ist die Säure zweibasisch: das Hydroxylamin-, Kalium- und Natriumsalz sind saure, das Calcium-, Zink- und Silbersalz neutrale Salze; das Baryumsalz ist ein intermediäres Salz, bestehend aus 1 Mol. neutralem und 1 Mol. saurem Salz. Ob diese einfachste Annahme die richtigste ist, mufs ich einstweilen dahingestellt sein lassen; die eigenthümliche Zusammensetzung des Baryumsalzes, die Unmöglichkeit, selbst durch überschüssiges Kaliumhydrat ein neutrales Kaliumsalz darzustellen, sind nicht die einzigen Gründe, daran zu zweifeln. — Es liegen mir auch einige noch nicht hinreichend abgerundete Beobachtungen über einen neben der Oxalohydroxamsäure entstehenden, von derselben aber verschiedenen Körper vor, dem ebenfalls die Zusammensetzung $N_2C_2H_4O_4$ zukommt. Derselbe ist leichter löslich als die Oxalohydroxamsäure, scheint vorzugsweise bei Anwendung von verhältnifsmäfsig mehr Oxaläther, dann aber nicht in Form eines Hydroxylaminsalzes erhalten zu werden.

W. Lossen's Laboratorium in Heidelberg, 3. März 1869.

Untersuchungen über das Mesitylen.

Sechste Abhandlung.

Ueber einige neue Abkömmlinge des Mesitylens;

von *Rud. Fittig* und *S. Hoogewerff.*

I. *Chlorsubstitutionsproducte des Mesitylens.*

Trockenes Chlorgas wirkt auf kalt gehaltenes Mesitylen sehr energisch ein, und es lassen sich mit der gröfsten Leichtigkeit die drei Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Chlor ersetzen. Ein Zusatz von Jod ist vollständig überflüssig und erschwert nur die nachherige Reinigung der Producte. Mit Ausnahme der Trichlorverbindung läfst sich keines der drei Substitutionsproducte für sich allein direct gewinnen. Die Affinität des Chlors zum Mesitylen ist so grofs, dafs man immer, selbst wenn man weniger Chlor einleitet, als zur vollständigen Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Monochlormesitylen erforderlich ist, doch neben dieser Verbindung ansehnliche Quantitäten von Di- und Trichlormesitylen erhält. Um diese drei Substitutionsproducte von einander zu trennen, lösten wir das mit Natronlauge gewaschene Gemenge in siedendem Alkohol. Beim Erkalten schied sich fast die ganze Menge des Trichlormesitylens ab, welches sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht vollständig reinigen liefs. Aus der Mutterlauge davon entfernten wir den meisten Alkohol durch Destillation, fällten dann die Mono- und Dichlorverbindung durch Wasser und trennten diese von einander durch fractionirte Destillation. Wenn es sich nur um die Darstellung des Monochlormesitylens handelt, so ist es vortheilhaft, nur ungefähr die Hälfte der erforderlichen Chlormenge in das sehr gut abgekühlte Mesitylen einzuleiten

und dann das Product direct der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Dabei beobachtet man dieselbe merkwürdige Erscheinung, wie bei der Darstellung des Monobrommesitylens *), dafs nämlich die geringen, zwischen dem Mesitylen und dem Monochlormesitylen übergehenden Quantitäten sich intensiv roth färben.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen lassen sich die drei Substitutionsproducte nicht von einander trennen. Sie verflüchtigen sich dabei sämmtlich und auffälliger Weise geht unter diesen Verhältnissen die Dichlorverbindung am Leichtesten, leichter als die Monochlorverbindung über

1. *Monochlormesitylen*, $C^6H^2Cl\{^{CH^3}_{CH^3}_{CH^3}$. Ist in reinem Zustande eine völlig farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 204 bis 206° siedet und in einer Kältemischung von — 20° nicht erstarrt.

0,333 Grm. Substanz gaben 0,3037 AgCl = 0,07513 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C^9H^{11}	119	77,03	—
Cl	35,5	22,97	22,56
	154,5	100,00.	

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch auf das Monochlormesitylen ein und verwandelt es selbst bei sehr guter Abkühlung fast momentan in ein Gemenge von Nitro- und Dinitrochlormesitylen, welche sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen.

Mononitrochlormesitylen, $C^6H(NO^2)Cl\{^{CH^3}_{CH^3}_{CH^3}$. Bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Monochlormesitylen nur in geringer Menge. Es bleibt beim Umkrystallisiren des mit Wasser gewaschenen und getrockneten

*) Siehe diese Annalen CXLVII, 6.

Productes in der alkoholischen Mutterlauge. In gröfserer Menge erhält man es bei längerem Kochen des Monochlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure neben der gleich zu beschreibenden Chlormesitylensäure. Es ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in blafsgelben, zu Gruppen vereinigten Spiefsen, deren Schmelzpunkt bei 56 bis 57° liegt.

Dinitrochlormesitylen, $C^6(NO^2)^2Cl\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$. Ist das Hauptproduct bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf kalt gehaltenes Monochlormesitylen. Zur Reindarstellung schüttet man nach Beendigung der Einwirkung die Masse in kaltes Wasser, wascht das sich abscheidende weifse krystallinische Pulver mit Wasser und löst es in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in völlig farblosen Nadeln ab, die sich am Lichte nicht gelb färben, bei 178 bis 179° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen.

0,3208 Grm. der getrockneten Verbindung gaben 34,25 CC. Stickstoff bei 17° und 751,8^{mm} Druck, entsprechend 0,03925 Grm. N.

	Berechnet		Gefunden
$C^9H^9ClO^4$	216,5	88,55	—
N^2	28	11,45	12,20
	244,5.	100,00.	

Monochlormesitylensäure, $C^6H^2Cl\begin{cases}CH^3\\CH^3\\COHO\end{cases}$. Beim Kochen mit chromsaurem Kalium (20 Grm.) und verdünnter Schwefelsäure (30 Grm. concentrirte Säure und das dreifache Volum Wasser) wurde das Monochlormesitylen nur langsam angegriffen. Anfänglich schied sich dabei eine kleine Menge einer weifsen Säure ab, welche aber nach mehrtägigem Erhitzen wieder verschwand. Wir unterbrachen den Versuch, als die gröfsere Menge des Chlormesitylens verschwunden war, erhielten aber als einziges nachweisbares Oxydationsproduct nur eine ziem-

lich bedeutende Menge von Essigsäure. Das Monochlormesitylen verhält sich demnach genau so, wie das Mesitylen bei gleicher Behandlung. Es unterscheidet sich in diesem Verhalten wesentlich von dem sonst so ähnlichen Monobrommesitylen, welches unter denselben Umständen leicht in Monobrommesitylensäure übergeht. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens liegt sehr wahrscheinlich darin, dafs das Chlormesitylen schwieriger und langsamer von dem Oxydationsgemisch angegriffen wird, als das Brommesitylen, und in Folge davon die zuerst gebildete Chlormesitylensäure länger mit der oxydirenden Flüssigkeit in Berührung ist.

Besser und regelmäfsiger verläuft die Oxydation bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser). Nach 30stündigem Kochen damit am aufwärts gerichteten Kühler war das Monochlormesitylen fast vollständig in Chlormesitylensäure verwandelt, die sich beim Erkalten krystallinisch abschied. Sie wurde abfiltrirt, durch Lösen in Ammoniak von etwas gleichzeitig gebildetem Mononitrochlormesitylen getrennt, dann mit Salzsäure wieder ausgefällt, hierauf in das Baryumsalz verwandelt und dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig gereinigt. Die aus dem reinen Baryumsalze gefällte freie Säure ist ein blendend weifses Pulver, welches sich in Wasser, selbst in siedendem, nur schwierig löst. In Alkohol ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, gut ausgebildeten monoklinen Prismen. Sie verflüchtigt sich, obwohl äufserst schwierig, mit den Wasserdämpfen. Beim Erhitzen auf 220° bräunt sie sich, ohne zu schmelzen. Sie läfst sich nicht unzersetzt sublimiren.

Chlormesitylensaures Baryum, $(C^9H^8ClO^2)^2Ba + 4\,H^2O$. — Wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich und krystallisirt beim Er-

kalten der heifsen Lösung in zarten farblosen Nadeln, die meistens zu gröfseren halbkugeligen Gruppen vereinigt sind.

0,349 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 140° 0,044 H^2O und gaben 0,1401 $BaSO^4$ = 0,08289 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^8ClO^2)$	367	63,72	—
Ba	137	23,78	23,75
$4H^2O$	72	12,50	12,60
	576	100,00.	

Chlormesitylensaures Calcium, $(C^9H^8ClO^2)^2Ca + 5H^2O$. — Wurde wie das Baryumsalz bereitet. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in hübschen, büschel- oder fächerartig vereinigten plattgedrückten Nadeln, und ist in kaltem sowohl, wie in heifsem Wasser leichter löslich, als das Baryumsalz.

I. 0,2921 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,0521 H^2O.

II. 0,2447 Grm. verloren bei 140° 0,0455 H^2O und gaben mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt 0,0289 CaO = 0,02066 Ca.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$2(C^9H^8ClO^2)$	367	73,84	—	—
Ca	40	8,05	—	8 43
$5H^2O$	90	18,11	17,84	18,59
	497	100,00.		

2. *Dichlormesitylen*, $C^6HCl^2\{^{CH^3}_{CH^3}_{CH^3}$. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen glänzenden farblosen Prismen. Sie schmilzt bei 59° und siedet ohne Zersetzung bei 243 bis 244°, verflüchtigt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur schon so beträchtlich, dafs beim Trocknen über Schwefelsäure sich die ganze Innenseite der Glocke mit einer feinen Haut kleiner Krystalle überzieht. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und Benzol, immerhin noch ziemlich beträchtlich löslich in kaltem Alkohol.

0,3145 Grm. gaben 0,4781 AgCl = 0,1182 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C^9	108	57,15	—
H^{10}	10	5,29	—
Cl^3	71	37,56	37,57
	189	100,00.	

Von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird das Dichlormesitylen kaum angegriffen. Wir haben, um das Absetzen der Verbindung im Kühlrohr zu verhindern, eine Lösung derselben in etwas reinem Benzol 40 Stunden mit einer Oxydationsmischung von der oben angeführten Concentration im Sieden gehalten, ohne dafs sich auch nur eine Spur einer schwer löslichen Säure bildete. Die gröfste Menge von Dichlormesitylen wurde unverändert wieder erhalten und als einziges Oxydationsproduct liefs sich nur eine *sehr* geringe Spur Essigsäure nachweisen.

3. *Trichlormesitylen*, $C^6Cl^3\{^{CH^3}_{CH^3}_{CH^3}$. Diese Verbindung, welche schon von K a n e dargestellt ist, entsteht auschliefslich, wenn das Mesitylen in der Kälte mit überschüssigem Chlor behandelt wird. Sie ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem leichter, aber doch noch ziemlich schwer, in Aether leicht löslich. Aus siedendem Alkohol krystallisirt sie in langen farblosen feinen Nadeln, die bei 204 bis 205° schmelzen und ohne Zersetzung in langen, prachtvoll glänzenden Spiefsen sublimiren.

0,1265 Grm. gaben 0,2433 AgCl = 0,0602 Cl.

	Berechnet		Gefunden
C^9H^9	117	52,35	—
Cl^3	106,5	47,65	47,59
	223,5	100,00.	

Das Trichlormesitylen ist eine sehr beständige Verbindung. Von mäfsig concentrirter Salpetersäure wird es selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen. Auch bei mehrtägigem

Kochen mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure, sowie mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium blieb es fast vollständig unverändert und es liefs sich höchstens die Bildung einer Spur Essigsäure nachweisen.

Chlorsubstitutionsproducte des Mesitylens, in welchen Wasserstoff der Methylatome durch Chlor vertreten ist, haben wir bis jetzt nicht erhalten. In der Kälte bilden sich keine derartige Verbindungen, und wegen der sehr grofsen Neigung des Mesitylens, in Trichlormesitylen überzugehen, wird es wahrscheinlich kaum möglich sein, diese direct aus dem Mesitylen darzustellen.

II. *Hydroxylderivate des Mesitylens.*

Wurtz, Kekulé und Dusart haben vor Kurzem eine Methode entdeckt, mittelst deren man auf sehr einfache Weise die aromatischen Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Phenole verwandeln kann. Es schien uns von Interesse zu sein, diese Methode auch beim Mesitylen zu versuchen, namentlich um zu erfahren, ob dieselbe allgemein und auch noch bei solchen Kohlenwasserstoffen anwendbar ist, die mehrere Atome Alkoholradicale enthalten. Wir erhitzten zu dem Zwecke ein Gemenge von trockenem mesitylensulfosaurem Kalium mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in einer Silberschale vorsichtig unter beständigem Umrühren bis zum Sshmelzen. Die erkaltete Masse wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, wobei indefs keine Spur eines phenolartigen Körpers überging. Ein günstigeres Resultat ergab ein zweiter Versuch, bei welchem das Gemenge des Kaliumsalzes mit Kalihydrat längere Zeit in kleinen Kochflaschen im Luftbade auf 280° erhitzt wurde. Beim Destilliren der in Wasser gelösten und mit Schwefelsäure angesäuerten Masse ging schon mit den ersten Wasse-

dämpfen ein farbloses, in der Kühlröhre erstarrendes Oel von phenolartigem Geruch über, welches sich so leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigte, dafs man nur etwa den zehnten Theil der Flüssigkeit abzudestilliren brauchte, um dasselbe ganz im Destillat zu haben. Als die Destillation darauf noch länger fortgesetzt wurde, ging mit den Wasserdämpfen eine feste, in Wasser sehr schwer lösliche organische Säure über, die sich bei weiterer Untersuchung als Oxymesitylensäure erwies. Da das anfänglich übergegangene Phenol wahrscheinlich noch etwas von dieser Säure beigemengt enthielt, wurde das zuerst aufgefangene Destillat mit kohlensaurem Natrium stark alkalisch gemacht und von Neuem destillirt. Das Phenol ging wieder mit dem ersten Zehntel des Wassers über, und erstarrte entweder im Kühlrohr oder in der Vorlage sofort krystallinisch. Wir hielten dieses Phenol natürlich für das Mesitylen-Phenol, $C^6H^2\{^{HO}_{(CH^3)^3}$, und glaubten, dafs die Oxymesitylensäure sich aus diesem durch die oxydirende Wirkung des schmelzenden Kalihydrats gebildet habe:

$$C^6H^2\{^{HO}_{CH^3}_{CH^3}_{CH^3} + O^3 = C^6H^2\{^{HO}_{CH^3}_{CH^3}_{COHO} + H^2O;$$

allein eine genauere Untersuchung zeigte uns sofort, dafs diese Annahme nicht richtig sein konnte. Als wir eine Reihe von Versuchen ausführten, um die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich einerseits das Phenol und andererseits die Oxymesitylensäure allein oder doch vorzugsweise bildeten, ergab sich das überraschende Resultat, dafs man unter sonst gleichen Verhältnissen beim Erhitzen auf niedrigere Temperatur (240 bis 250°) vorzugsweise Oxymesitylensäure und nur sehr wenig des Phenols, dagegen bei höherer Temperatur (285 bis 295°) fast nur das Phenol und wenig oder gar keine Oxymesitylensäure erhält. Wenn die Oxymesitylensäure ein

Oxydationsproduct des phenolartigen Körpers ist, so hätte das Entgegengesetzte stattfinden müssen; wenn sich aber, wie die Versuche ergaben, die Oxymesitylensäure früher und bei niedrigerer Temperatur als das Phenol bildet, so mufste letzteres ein Zersetzungsproduct der Oxymesitylensäure und konnte unmöglich das Phenol des Mesitylens sein. — Zu derselben Zeit, als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erhielt Wurtz*) aus dem Xylol des Steinkohlentheers zwei isomerische Phenole $C^6H^3\begin{cases}HO\\CH^3\\CH^3\end{cases}$, von denen das eine flüssig, das andere fest war. Die letztere Verbindung, das „feste Xylenol", hatte fast genau dieselben Eigenschaften wie unser Phenol aus dem Mesitylen. Wurtz fand den Schmelzpunkt bei 75° und den Siedepunkt bei 213,5°. Unsere Verbindung schmolz bei 73° und siedete bei 216°. Auf so geringe Differenzen ist bei Beobachtungen, die von verschiedenen Personen an verschiedenen Orten und mit verschiedenen Apparaten gemacht worden sind, kein grofses Gewicht zu legen. Wurtz selbst, dem wir Gelegenheit hatten unsere Verbindung zu zeigen, war überrascht von der grofsen Aehnlichkeit, die dieses, damals noch von uns für Oxymesitylen gehaltene Phenol mit seinem festen Xylenol zeigte.

Wir haben nun zunächst die Zusammensetzung unseres Phenols durch die Analyse festzustellen gesucht.

I. 0,2792 Grm. gaben 0,80725 CO^2 = 0,22015 C, und 0,2206 H^2O = 0,02451 H.

II. 0,1864 Grm. gaben 0,5372 CO^2 = 0,14651 C, und 0,1535 H^2O = 0,01705 H.

III. 0,2106 Grm. gaben 0,6057 CO^2 = 0,16519 C; die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

IV. 0,1701 Grm. gaben 0,4941 CO_2 = 0,13475 C, und 0,1362 H^2O = 0,01513 H.

---

*) Compt. rend. CXLVI, 1086 und diese Annalen CXLVII, 377

Berechnet für $C^8H^{10}O$			Gefunden				Berechnet für $C^9H^{12}O$		
			I.	II.	III.	IV.			
C^8	96	78,69	78,85	78,60	78,44	79,21	C^9	108	79,41
H^{10}	10	8,20	8,77	9,14	—	8,89	H^{12}	12	8,83
O	16	13,11	—	—	—	—	O	16	11,76
	122	100,00						136	100,00.

Diese Analysen sind, wie man sieht, weder für die eine noch für die andere Formel beweisend, aber die aus beiden Formeln berechnete procentische Zusammensetzung ergiebt nur eine Differenz von 0,72 pC. im Kohlenstoffgehalt und von 0,63 pC. im Wasserstoffgehalt, und es möchte deshalb schwierig sein, durch die Analyse allein sicher zu entscheiden, welche von den beiden Formeln die richtige ist. Leichter mufste man durch die Analyse von Substitutionsproducten darüber Aufschlufs erhalten. Wir versuchten deshalb, zunächst Nitrosubstitutionsproducte darzustellen, und trugen zu dem Zwecke das Phenol in kleinen Stücken in sehr gut abgekühlte rauchende Salpetersäure ein. Jedes Stückchen löste sich darin momentan unter Zischen auf, aber diese Lösung schied weder freiwillig, noch beim Mischen mit Wasser irgend Etwas ab. Als sie mit Benzol geschüttelt wurde, färbte sich dieses allerdings etwas, hinterliefs aber beim Verdunsten nur eine kleine Menge einer braunen harzartigen Substanz, aus welcher kein gut characterisirter Körper abgeschieden werden konnte. Ein besseres Resultat erhielten wir bei der Einwirkung von Brom. Das Phenol wurde in wenig Wasser suspendirt und unter guter Abkühlung überschüssiges Brom hinzugesetzt. Der entstandene halbflüssige Brei erstarrte nach dem freiwilligen Abdunsten des Bromüberschusses zu einer festen, blätterig krystallinischen Masse, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol sehr schöne grofse goldgelbe Blätter bildete. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heifsem leichter löslich. In koh-

lensauren Alkalien ist sie unlöslich, in den freien Alkalien löst sie sich besonders bei gelindem Erwärmen leicht, aber dem Anschein nach nicht ganz ohne Zersetzung auf. Sie schmilzt bei 176°, ist ohne Zersetzung flüchtig und sublimirt in glänzenden goldgelben Flittern, die ein ähnliches Farbenspiel zeigen, wie dünne Gypsblättchen.

0,1575 Grm. gaben 0,211 AgBr = 0,0898 Br.

Berechnet			Gefunden	Berechnet		
C^8H^8O	120	42,86	—	$C^9H^{10}O$	134	45,58
Br^2	160	57,14	57,01	Br^2	160	54,42
	280	100,00			294	100,00.

Diese Analyse beweist, dafs unser Phenol kein directes Derivat des Mesitylens, sondern ein Phenol des Dimethylbenzols ist.

Es hat demnach dieselbe Zusammensetzung und auch fast absolut dieselben Eigenschaften, wie das feste Xylenol von Wurtz und ist unzweifelhaft mit diesem identisch.

Oxymesitylensäure, $C^9H^{10}O^3 = C^6H^2\begin{cases}HO\\CH^3\\CH^3\\COHO\end{cases}$. — Um diese Säure in einer zur Untersuchung ausreichenden Quantität zu erhalten, erhitzten wir ein Gemenge von trockenem mesitylensulfosaurem Kalium mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat in kleinen Kochflaschen drei Stunden lang im Luftbade bei einer Temperatur von 240 bis 250°, lösten nach dem Erkalten die Masse in Wasser, säuerten mit Schwefelsäure an und destillirten etwa $^1/_{10}$ der Flüssigkeit ab. Die kleine Menge des gleichzeitig gebildeten Phenols ging mit den ersten Wasserdämpfen leicht über, ohne dafs sich wesentliche Mengen von Oxymesitylensäure mit verflüchtigten. Sobald sich im Kühlrohr keine Oeltropfen mehr verdichteten, wurde die Destillation unterbrochen und aus der rückständigen Flüssigkeit nach dem Erkalten die Oxymesitylensäure durch mehrmals

wiederholtes Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers blieb die Säure als dunkel gefärbte krystallinische Masse zurück. Sie wurde zunächst durch mehrmaliges Lösen in kohlensaurem Natrium und Ausfällen mit Salzsäure möglichst gereinigt, dann in das gut krystallisirende Baryumsalz übergeführt, dieses einige Male aus Wasser umkrystallisirt und die aus diesem Salze wieder abgeschiedene Säure schliefslich noch aus Alkohol umkrystallisirt und sublimirt. — Anstatt die vom Phenol befreite Lösung mit Aether zu schütteln, kann man auch durch fortgesetztes Destilliren die Oxymesitylensäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, und aus dem mit kohlensaurem Natrium neutralisirten und auf ein kleines Volumen eingedampften Destillat durch Salzsäure wieder abscheiden. Man erhält auf diese Weise die Oxymesitylensäure gleich ziemlich rein, aber trotzdem ist die zuerst angegebene Methode vorzuziehen, weil die Oxymesitylensäure mit den Wasserdämpfen nur sehr schwer sich verflüchtigt, und deshalb, wenn man keine Säure verlieren will, ein sehr lange fortgesetztes Destilliren unter häufiger Erneuerung des Wassers erforderlich ist.

Die Oxymesitylensäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Zum Umkrystallisiren derselben eignet sich am Besten ein Gemisch von 3 Vol. Alkohol (von 90° Tr.) mit 1 Vol. Wasser, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte nur wenig löslich ist. Aus einer solchen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in farblosen seideglänzenden feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 176° und läfst sich unzersetzt in prachtvollen, blendend weifsen, breiten, fast zolllangen Nadeln sublimiren.

I. 0,1536 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,3666 CO^2 = 0,09999 C, und 0,0844 H^2O = 0,00938 H.

II. 0,1898 Grm. gaben 0,4493 CO^2 = 0,12253 C, und 0,1058 H^2O = 0,0117 H.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C^9	108	65,06	65,09	64,55
H^{10}	10	6,03	6,11	6,19
O^3	48	28,91	—	—
	166	100,00.		

Die Oxymesitylensäure ist ausgezeichnet characterisirt durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid. Die Lösung der freien Säure sowohl, wie ihrer Salze, färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid prachtvoll blau mit einem sehr schwachen Stich in's Violette. Am Lichte hält sich die Farbe unverändert, aber bei Siedehitze geht sie in schmutzig-gelb über. Diese Reaction ist so aufserordentlich empfindlich, dafs man durch dieselbe noch die kleinsten Spuren von Oxymesitylensäure erkennen kann. Die zu untersuchende Flüssigkeit mufs jedoch möglichst neutral sein, weil freie Mineralsäuren sowohl wie freie Alkalien die Reaction verhindern.

Oxymesitylensaures Baryum, $(C^9H^9O^3)^2Ba + 5H^2O$, wurde durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. Es krystallisirt in harten glänzenden farblosen Blättern, die zu dichten Gruppen vereinigt sind. In heifsem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich. Schon bei 110° beginnt das Salz sich zu bräunen und bei 130° tritt Schwärzung ein.

I. 0,2125 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0350 H^2O.

II. 0,4973 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,2085 $BaSO^4$ = 0,12258 Ba.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^9O^3)$	330	59,24	—
Ba	137	24,59	24,64
$5H^2O$	90	16,17	16,47
	557	100,00.	

Oxymesitylensaures Calcium, $(C^9H^9O^3)^2Ca + 5\,H^2O$, wurde wie das Baryumsalz dargestellt. Es krystallisirt in schönen farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem, leicht löslich sind. Es ist etwas beständiger als das Baryumsalz, und kann, ohne dafs Bräunung eintritt, auf 125 bis 130° erhitzt werden, bei etwas höherer Temperatur aber schwärzt es sich ebenfalls.

0,516 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0,101 H^2O und gaben 0,0636 CaO, entsprechend 0,04543 Ca.

	Berechnet		Gefunden
$2(C^9H^9O^3)$	330	71,74	—
Ca	40	8,69	8,80
$5\,H^2O$	90	19,57	19,57
	460	100,00.	

Die Oxymesitylensäure ist verschieden von den bis jetzt beschriebenen sieben gleich zusammengesetzten Säuren, nämlich der Phloretinsäure (Schmelzpunkt 128 bis 130°, Hlasiweta), der Melilotsäure (Schmelzpunkt 82°, Zwenger), der Hydroparacumarsäure (Schmelzpunkt 125°, Malin), der Tropasäure (Schmelzpunkt 117 bis 118°, Lossen), der Phenylmilchsäure (Schmelzpunkt 93 bis 94°, Glaser), der Isophloretinsäure (Schmelzpunkt 129°, Rochleder) und der Xyletinsäure (Schmelzpunkt 155°, Wroblevsky). Die Oxymesitylensäure wird wahrscheinlich durch Behandlung des festen Xylenols von Wurtz mit Natrium und Kohlensäure nach der Methode von Kolbe entstehen. Wroblevsky*) hat auf diese Weise aus dem sogenannten Xenol die Xyletinsäure erhalten. Da das Xenol nun, wie Wurtz gezeigt hat, ein Gemenge von zwei isomerischen Phenolen, dem festen und flüssigen Xylenol, ist, so ist es wahrscheinlich, dafs Wroblevsky's Xyletinsäure ebenfalls ein Gemenge zweier

*) Zeitschr. f. Chemie, neue Folge, IV, 233.

isomerischen Säuren ist, von denen die eine vielleicht mit der Oxymesitylensäure identisch ist.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dafs das mesitylensulfosaure Kalium sich beim Schmelzen mit Kalihydrat etwas anders verhält, als die analogen Salze des Benzols, Toluols und Dimethylbenzols. Es bildet sich nicht, wie man hätte vermuthen sollen, das Oxymesitylen, sondern es entsteht zunächst die Kaliumverbindung der Oxymesitylensäure (kaliumoxymesitylensaures Kalium) nach der Gleichung

$$C^6H^3\begin{cases}SO^2KO\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases} + 3\,KHO = C^6H^3\begin{cases}KO\\CH^3\\CH^3\\COKO\end{cases} + KSO^2KO + 3\,H_2.$$

Es ist möglich, dafs sich zuerst nach der Gleichung

$$C^6H^3\begin{cases}SO^2KO\\(CH^3)^3\end{cases} + 2(KHO) = C^6H^2\begin{cases}KO\\(CH^3)^3\end{cases} + KSO^2KO + H^2O$$

die Kaliumverbindung des Mesitylen-Phenols bildet, und dafs aus dieser dann durch die oxydirende Wirkung des schmelzenden Kalihydrats auf das eine Methylatom die Oxymesitylensäure entsteht; aber wenn dieses der Fall ist, müssen die beiden Reactionen bei derselben Temperatur und unmittelbar nach einander stattfinden, denn als wir das Gemenge von mesitylensulfosaurem Kalium mit Kalihydrat nur wenig niedriger erhitzten, als zur Bildung der Oxymesitylensäure erforderlich ist, fand scheinbar gar keine Zersetzung statt; wenigstens erhielten wir keine Spur eines phenolartigen Körpers.

Erhitzt man das Gemenge über 250°, so wirkt das Kalihydrat auf das anfänglich entstandene kalium-oxymesitylensaure Kalium weiter ein, und dieses spaltet sich genau so wie die Salicylsäure und die aromatischen Oxysäuren überhaupt unter gleichen Umständen, nach der Gleichung:

$$C^6H^2\begin{cases}KO\\CH^3\\CH^3\\COKO\end{cases} + KHO = C^6H^2\begin{cases}KO\\CH^3\\CH^3\end{cases} + K^2CO^3$$

in kohlensaures Kalium und die Kaliumverbindung des Dimethylphenols. Da nun, wie in der fünften Abhandlung dieser Untersuchungen (diese Annalen CXLVIII, 1) nachgewiesen ist, beim Erhitzen der Mesitylensäure mit überschüssigem Kalk diejenige Modification des Dimethylbenzols entsteht, welche der Eine von uns mit dem Namen „Isoxylol" bezeichnete, so wird man unter Berücksichtigung der Lage der drei Methylatome im Mesitylen zu dem Schlusse geführt, dafs das oben beschriebene, mit dem festen Xylenol von Wurtz identische Phenol ein Hydroxylderivat dieses Isoxylols ist. Dafs Wurtz diese Verbindung aus dem Xylol des Steinkohlentheers erhielt, ist leicht verständlich, da, nach den neueren noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen des Einen von uns, das sogenannte Xylol des Steinkohlentheers gar kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge der beiden als Isoxylol und Methyltoluol bezeichneten reinen Modificationen des Dimethylbenzols ist *).

*) Vorläufige Notiz hierüber Zeitschrift für Chemie, neue Folge, V, 19. Die ausführliche Mittheilung dieser Versuche wird in kurzer Zeit erfolgen. Einstweilen will ich nur noch erwähnen, dafs es mir bei der Fortsetzung dieser Versuche in Gemeinschaft mit Herrn H. C. Storro in der That gelungen ist, aus dem Steinkohlentheerxylol neben Trinitroisoxylol eine gewisse Menge des isomeren Trinitromethyltoluols in vollständig reinem Zustande zu erhalten, und dafs sich bei der Oxydation des s. g. Xylols mit Chromsäure neben Isophtalsäure und Terephtalsäure eine ansehnliche Menge einer in heifsem Wasser sehr leicht löslichen, schon unter 100° schmelzenden, einbasischen Säure bildet, die sehr wahrscheinlich mit der Toluylsäure isomerisch ist und bei weiterer Oxydation in Isophtalsäure übergeht. Fittig.

Göttingen, den 6. März 1869.

Chemische Constitution des Glycerins und seiner Derivate;

von Dr. *H. Kolbe.*

Man pflegt bei Aufstellung einer neuen Hypothese über einen vielfach untersuchten und verschieden beurtheilten wissenschaftlichen Gegenstand die herrschenden Ansichten zu beleuchten und die Gründe zu entwickeln, weshalb man dieselben verwirft. Es möge nicht falsch gedeutet werden, wenn ich hiervon abgehend, bei dem vorliegenden Versuch, über die chemische Constitution des Glycerins und seiner zahlreichen Derivate eigene Ideen zu begründen, die bisherigen Ansichten mit Stillschweigen übergehe. Einmal ist es im gegenwärtigen Augenblicke wirklich schwer, zu sagen, welche die herrschenden, von der Mehrzahl der Chemiker adoptirten Vorstellungen über die Constitution des Glycerins sind, und sodann macht auch die heutige Mode zu formuliren, ohne genau anzugeben, welche Gedanken die Formeln ausdrücken sollen, es oft unmöglich, die Bedeutung der Formeln ganz zu verstehen. Ich nehme hier eben so wenig Rücksicht auf meine früheren eigenen Ansichten, welche ich in meinem Lehrbuche der organischen Chemie (Bd. I, S. 815 ff.) ausgesprochen habe und die ich gegenwärtig für nicht mehr haltbar erachte.

Schon lange beschäftigt mich die Frage, welche die näheren Bestandtheile des Glycerins sind und welche Rolle dieselben darin spielen. Ich gewann dabei sehr bald die Ueberzeugung, dafs das Glycerin eine in seiner Zusammensetzung dem Grubengas zu vergleichende Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs mit vier einwerthigen zusammengesetzten Radicalen sei, nämlich mit ein Atom Methyl, ein Atom Oxymethyl und zwei Atomen Hydroxyl :

$$\text{Glycerin} = \begin{matrix} CH_2.H\Theta \\ CH_2.H\Theta \\ H\Theta \\ H\Theta \end{matrix}\Big\}C.$$

Nur eine Thatsache wollte sich mit jener Hypothese nicht in Einklang bringen lassen, nämlich die Entstehung des Allyljodürs und dann weiter des Allylalkohols, welcher allgemein für einen primären Alkohol gilt, neben den Isopropylverbindungen aus dem Glycerin, sowie ferner die nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen dem Allylalkohol und Isopropylalkohol.

Ich glaube jetzt den Schlüssel zur Lösung dieses Problems gefunden zu haben, und will nun versuchen, meine Ansichten ausführlicher zu entwickeln.

Auf Grund der Hypothese, dafs im Glycerin zwei Methylgruppen vorhanden sind, ohne welche Annahme für seine Beziehungen zu den Isopropylverbindungen meines Erachtens keine befriedigende Erklärung zu geben ist, lassen sich leicht mehrere Glycerinformeln aufbauen, z. B. die folgenden:

$$\begin{matrix} CH_2.H\Theta \\ CH_2.H\Theta \\ H \\ H\Theta \end{matrix}\Big\}C \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH.(H\Theta)_2 \\ CH_3 \\ H \\ H\Theta \end{matrix}\Big\}C.$$

Ich zweifle nicht, dafs Glycerine von dieser Zusammensetzung (jene beiden Formeln scheinen mir keines besonderen Commentars zu bedürfen) existiren und sich darstellen lassen werden; aber ich erachte es für eben so gewifs, dafs keines dieser beiden isomeren Glycerine das bekannte Glycerin der Fette ist. Das gesammte chemische Verhalten ist meines Erachtens ungezwungen nur mit der Constitutionsformel:

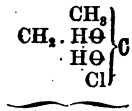
$$\text{Glycerin} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2.H\Theta \\ H\Theta \\ H\Theta \end{matrix}\Big\}C$$

zu interpretiren.

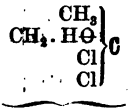
Wie diese Formel ausspricht, nehme ich an, dafs von den drei Atomen Hydroxyl des Glycerins zwei unter sich

(vielleicht ganz) gleichwerthig sind, und eben so viele typische Wasserstoffatome des primitiven Grubengases ersetzen, wohingegen das dritte Atom Hydroxyl in einem der beiden Methylatome, welche die beiden anderen typischen Wasserstoffatome des Grubengases substituiren, die Stelle von ein Atom Wasserstoff einnimmt.

Dieses dritte Atom Hydroxyl hat eine andere Bedeutung, einen anderen Rang als jene ersten beiden. Es ist, wie sich unschwer erkennen läfst, fester gebunden und darum weniger leicht substituirbar, als diese. Das documentirt sich am Deutlichsten in den drei Chlorhydrinen. Durch Behandlung von Glycerin mit Chlorwasserstoff erhält man, wie bekannt, nur Mono- und Dichlorhydrin:



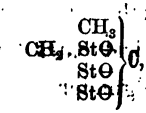
Monochlorhydrin



Dichlorhydrin.

Das dritte der einen Methylgruppe angehörende Atom Hydroxyl ist auf diese Weise nicht durch Chlor zu substituiren. Um Trichlorhydrin zu gewinnen, bedarf es der kräftigeren Wirkung des Fünffach-Chlorphosphors.

Die neutralen Fette sind obiger Hypothese gemäfs nach folgender allgemeiner Formel zusammengesetzt zu betrachten, worin das Zeichen St ein Säureradical bedeutet:



d. h. sie haben die Zusammensetzung des Glycerins und enthalten an Stelle der drei Hydroxyl-Wasserstoffatome je ein Atom eines einwerthigen Säureradicals. Auch in den Fetten mufs demnach die Oxylverbindung des einen Säureradicals anderen Rang haben, wie die beiden anderen, und bei der Verseifung auch weniger leicht durch Hydroxyl zu ersetzen

sein. Demnach läfst sich erwarten, dafs man bei Behandlung neutraler Fette mit Natron im ersten Stadium der Verseifung stearinsaures Natron und Monostearin erhält (Stearinsäure möge hier und weiterhin als Repräsentant fetter Säuren gelten):

$$\underbrace{CH_2.(St\Theta)(St\Theta)(St\Theta)C}_{\text{Tristearin}} + 2(Na\Theta H) = \underbrace{CH_2.(St\Theta)(H\Theta)(H\Theta)C}_{\text{Monostearin}} + \underbrace{2(Na\Theta St)}_{\text{stearins. Natron.}}$$

Die Annahme, dafs die drei Hydroxyle des Glycerins nicht gleichen Rang haben, führt weiter zu der Schlufsfolgerung, dafs je zwei isomere Mono- und Distearine existiren, deren Isomerie folgende Formeln verdeutlichen mögen:

$$\underbrace{CH_2.(St\Theta)(H\Theta)(H\Theta)C}_{\text{Monostearin}} \qquad \underbrace{CH_2.(H\Theta)(H\Theta)(St\Theta)C}_{\text{Isomonostearin}}$$

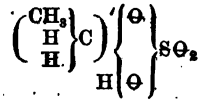
$$\underbrace{CH_2.(St\Theta)(H\Theta)(St\Theta)C}_{\text{Distearin}} \qquad \underbrace{CH_2.(H\Theta)(St\Theta)(St\Theta)C}_{\text{Isodistearin.}}$$

Das Glycerin zeigt in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure und Phosphorsäure eine bemerkenswerthe Analogie mit den Alkoholen, so dafs man versucht sein könnte, es gleich diesen als Oxydhydrat eines tertiären Alkoholradicals zu betrachten, im Sinne folgender Formel:

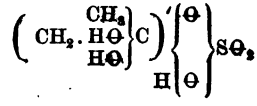
$$CH_2.(H\Theta)(H\Theta)C'\Theta H.$$

Ich lasse die Frage, ob diese Auffassung, nach welcher alle drei Hydroxylatome des Glycerins verschiedenen Rang haben würden, richtig sei, für jetzt unerörtert. Der Aetherschwefelsäure und Aetherphosphorsäure entsprechend be-

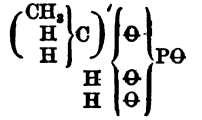
trachte ich die Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure nach folgenden Formeln zusammengesetzt :



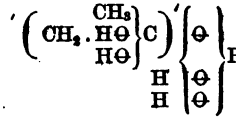
Aethersch wefelsäure



Glycerinschwefelsäure



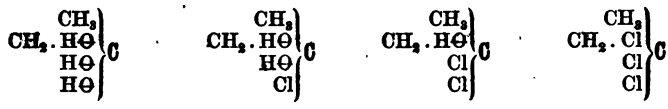
Aetherphosphorsäure



Glycerinphosphorsäure.

Chlorsubstitutionsproducte des Glycerins.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycerin entsteht zuerst Chlorhydrin, sodann Dichlorhydrin, aber nicht Trichlorhydrin. Die Darstellung des letzteren gelingt erst durch Behandlung jener beiden Chlorhydrine mit Fünffach-Chlorphosphor. Die Beziehungen dieser drei Chlorsubstitutionsproducte zu einander und zum Glycerin mögen folgende Formeln veranschaulichen :



Glycerin — Monochlorhydrin — Dichlorhydrin — Trichlorhydrin.

Dasselbe gilt natürlich von den Bromhydrinen.

Das Dichlorhydrin verliert durch Behandlung mit Kalihydrat die Elemente von Salzsäure und verwandelt sich in Epichlorhydrin :

Dichlorhydrin — Epichlorhydrin.

Es entsteht die Frage, wie hier der Procefs verläuft, aus welcher der beiden Methylgruppen des Glycerins, ob aus dem Methyl oder dem Oxymethyl desselben ein Wasserstoff-

atom weggenommen wird, und ob eine Ersetzung dieses Wasserstoffatoms durch Chlor statt hat oder nicht.

Ich halte es für am Wahrscheinlichsten, dafs nicht das Oxymethyl, sondern das Methyl eins seiner Wasserstoffatome an Chlor abtritt. Würde dieser Wasserstoff durch das zweite Chloratom ersetzt, so hätte man das Epichlorhydrin nach der Formel: $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2H\Theta\end{matrix}\right\}C$ zusammengesetzt zu betrachten, und der Procefs verliefe im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2.H\Theta\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C}_{\text{Dichlorhydrin}} - HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_2.Cl\\CH_2.H\Theta\end{matrix}\right\}C}_{\text{Epichlorhydrin.}}$$

Das Epichlorhydrin würde alsdann dem Isopropylen entsprechend constituirt sein, und als Stammradical den zweiwerthigen Kohlenstoff enthalten. Es würde also mit dem Austritt der Elemente von ein At. Chlorwasserstoff aus dem Dichlorhydrin der das Stammradical des letzteren bildende vierwerthige Kohlenstoff zu zweiwerthigem Kohlenstoff reducirt werden.

Findet keine Substitution des eliminirten Wasserstoffs durch Chlor statt, so läfst sich das Epichlorhydrin nach der rationellen Formel: $\left.\begin{matrix}(CH_2)''\\CH_2.H\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}C$ zusammengesetzt betrachten, d. h. als Verbindung des vierwerthigen Kohlenstoffs mit ein Atom zweiwerthigen Methylens, ein Atom Oxymethyl und ein Atom Chlor.

Es kann nicht schwer sein, experimentell zu entscheiden, welche von beiden Betrachtungsweisen die richtige ist. Das Verhalten des Epichlorhydrins gegen Chlor, Wasser, Alkohol, Essigsäure, schwefligsaures Natron u. s. w. läfst sich eben so wohl mit der einen wie mit der anderen Auffassung interpretiren; hauptsächlich entscheidend jedoch ist hier die Frage,

ob das Dichlorhydrin, welches aus dem Epichlorhydrin durch directe Vereinigung mit Chlorwasserstoff entsteht, identisch oder blofs isomer mit dem aus Glycerin gebildeten Dichlorhydrin ist, dem das Epichlorhydrin seine Entstehung verdankt.

Wäre Epichlorhydrin eine Verbindung des zweiwerthigen Kohlenstoffs und nach der Formel: $\left.\begin{matrix}CH_2.Cl\\CH_2.HO\end{matrix}\right\}C$ zusammengesetzt, so würde durch Addition von Chlorwasserstoff daraus voraussichtlich die Verbindung: $\left.\begin{matrix}CH_2.Cl\\CH_2.HO\\H\\Cl\end{matrix}\right\}C$ hervorgehen. Dieses Product würde aber nicht identisch, sondern blofs isomer mit dem Dichlorhydrin von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C$ sein.

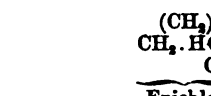
Wenn dagegen das Epichlorhydrin eine solche Zusammensetzung hat, wie die Formel: $\left.\begin{matrix}(CH_2)''\\CH_2.HO\\Cl\end{matrix}\right\}C$ ausspricht, so steht zu erwarten, dafs der Procefs der Vereinigung desselben mit Chlorwasserstoff im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_2)''\\CH_2.HO\\Cl\end{matrix}\right\}C}_{\text{Epichlorhydrin}} + HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C}_{\text{Dichlorhydrin,}}$$

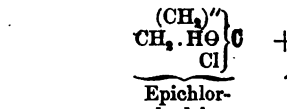
dafs also das resultirende Dichlorhydrin dieselbe rationelle Zusammensetzung hat, wie das aus dem Glycerin durch Behandlung mit Salzsäure entstehende Dichlorhydrin.

Die Eigenschaften und das chemische Verhalten jener beiden Chlorhydrine haben bis jetzt gegen ihre Identität keinen Zweifel aufkommen lassen, und ich halte deshalb die Formel: $\left.\begin{matrix}(CH_2)\\CH_2.HO\\Cl\end{matrix}\right\}C$ für den die chemische Constitution des Epichlorhydrins richtig bezeichnenden symbolischen Ausdruck.

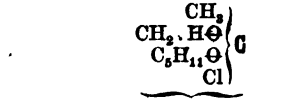
Folgende leicht verständliche Formeln und Gleichungen, die mir keines weiteren Commentars zu bedürfen scheinen, mögen meine Ansichten über das chemische Verhalten des Epichlorhydrins gegen verschiedene Verbindungen und über die chemische Constitution der resultirenden Producte veranschaulichen:



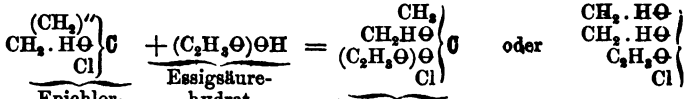
Epichlorhydrin — Monochlorhydrin.



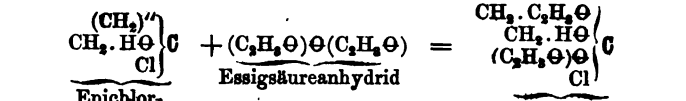
Epichlorhydrin — Amylchlorhydrin.



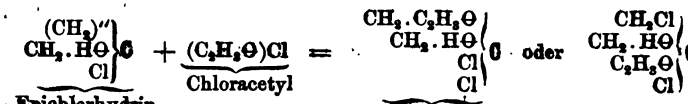
Amylchlorhydrin — Epioxyamylhydrin.



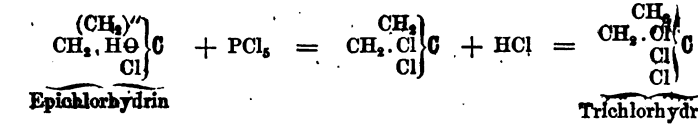
Epichlorhydrin — Acetochlorhydrin.



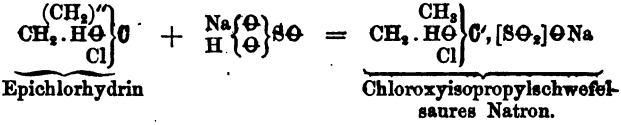
Epichlorhydrin — Diacetochlorhydrin.



Epichlorhydrin — Acetodichlorhydrin.

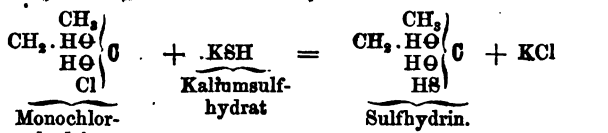


Epichlorhydrin — Trichlorhydrin.

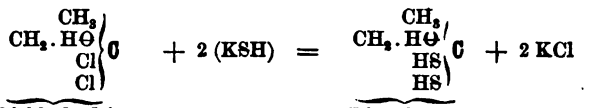


Epichlorhydrin — Chloroxyisopropylschwefelsaures Natron.

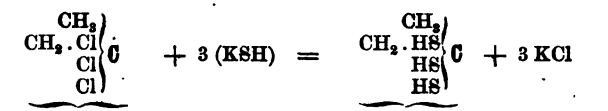
Die Beziehungen der Chlorhydrine zu den daraus hervorgehenden Schwefelverbindungen werden durch folgende Gleichungen ungezwungen interpretirt:



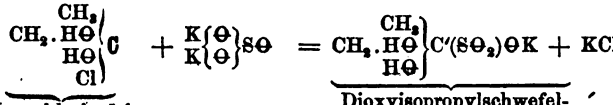
Monochlorhydrin — Kaliumsulfhydrat — Sulfhydrin.



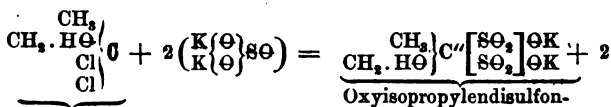
Dichlorhydrin — Disulfhydrin.



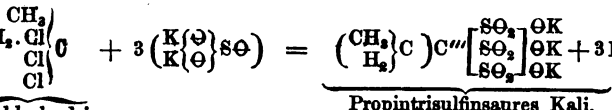
Trichlorhydrin — Trisulfhydrin.



Monochlorhydrin — Dioxyisopropylschwefelsaures Kali.



Dichlorhydrin — Oxyisopropylendisulfonsaures Kali (Disulfoglycerinsäure).



Trichlorhydrin — Propintrisulfinsaures Kali.

Diese Propintrisulfonsäure, welche Schäuffelen (diese Annalen CXLVIII, 117) „Trisulfoglycerinsäure" nennt, ist homolog mit der von Theilkuhl entdeckten Methintrisulfonsäure: $HC'''\left[\begin{matrix}SO_2\\SO_2\\SO_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$ (diese Annalen CXLVII, 134). Sie enthält Aethyl an Stelle des Wasserstoffatoms des Methins.

Die den Hydrinen correspondirenden Aethylhydrine betrachte ich nach folgenden Formeln zusammengesetzt:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\HO\\Cl\end{matrix}\Big\}C}_{\text{Monochlorhydrin}} + \underbrace{NaOC_2H_5}_{\text{Natronäthylat}} = \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\HO\\C_2H_5O\end{matrix}\Big\}C}_{\text{Aethylhydrin.}} + NaCl$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\Cl\\Cl\end{matrix}\Big\}C}_{\text{Dichlorhydrin}} + 2\,(NaOC_2H_5) = \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\Big\}C}_{\text{Diäthylhydrin.}} + 2\,NaCl$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\Big\}C}_{\text{Trichlorhydrin}} + 3\,(NaOC_2H_5) = \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.C_2H_5O\\C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\Big\}C}_{\text{Triäthylhydrin.}} + 3\,NaCl$$

Die Oxydation des Glycerins zu Glycerinsäure ist durch folgende Gleichung leicht zu interpretiren:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.HO\\HO\\HO\end{matrix}\Big\}C}_{\text{Glycerin}} + 2\,O = \underbrace{\begin{matrix}CH_2.HO\\HO\\H\end{matrix}\Big\}C'[CO]OH}_{\text{Glycerinsäure.}} + H_2O$$

Besonders leicht und ungezwungen gestalten sich die Beziehungen des Glycerins zum Isopropylalkohol und Isopropylen bei der Annahme, dafs schon in jenem zwei Methylgruppen vorhanden sind:

$$\underbrace{CH_2.HO.HO.HO\}C}_{\text{Glycerin}} + 5\,HJ = \underbrace{CH_3.CH_3.H\}CJ}_{\text{Isopropyljodür.}} + 3\,H_2O + 4\,J$$

$$\underbrace{CH_3.CH_2.H\}CJ}_{\text{Isopropyljodür}} - HJ = \underbrace{CH_3.CH_3\}C}_{\text{Isopropylen.}}$$

Das dem Isopropylen isomere normale Propylen: $C_2H_5\}C$ steht zum Propylalkohol: $C_2H_5\}COH$ genau in derselben Beziehung, wie das Aethylen: $CH_3\}C$ zum Aethylalkohol: $CH_3\}COH$. Jenes Aethylen wird gegenwärtig von vielen Chemikern Aethyliden genannt; dieselben bezeichnen mit dem Namen Aethylen einen zweiwerthigen Kohlenwasserstoff, den sie sich durch Addition zweier Atome Methylen gebildet denken $= \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$. Ich habe schon an einem anderen Orte meine Ueberzeugung ausgesprochen, dafs ein solcher zweiwerthiger Kohlenwasserstoff nicht existiren kann.

Beziehungen des Glycerins zum Allylalkohol, Acroleïn und zur Acrylsäure.

Es hat mir, wie schon oben bemerkt, lange Zeit Schwierigkeit gemacht, zu erklären, wie unter fast gleichen Bedingungen aus dem Glycerin neben Isopropyljodür auch Allyljodür entsteht, und wie der Allylalkohol durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff in Isopropylalkohol übergehen kann. Man ist gewohnt, den Allylalkohol, da er bei seiner Oxydation Acroleïn und die zugehörige Säure liefert, für einen primären Alkohol zu halten. Die Schwierigkeit, ja die Unmöglichkeit, letztere Vorstellung mit der Thatsache in Einklang zu bringen, dafs ein solcher Allylalkohol durch einfache Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff sich in einen secundären Alkohol ver-

wandelt, hat mich endlich dahin geführt, die Frage in ernstliche Erwägung zu ziehen, ob denn der Allylalkohol wirklich ein primärer Alkohol sei.

Ich habe im Verlauf dieser Untersuchung die Ueberzeugung gewonnen, dafs der Allylalkohol gleich dem Isopropylalkohol zu den *secundären* Alkoholen gehört. Wie der Isopropylalkohol an Stelle zweier Wasserstoffatome des typischen Methylalkohols: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C\Theta H$ zwei Atome Methyl enthält, so sind im Allylalkohol dieselben zwei Wasserstoffatome, das eine durch Methyl, das andere durch Carbyl*) : $(CH)'$ substituirt :

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C\Theta H$ $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}C\Theta H$ $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH\\H\end{matrix}\right\}C\Theta H$

Methylalkohol Isopropylalkohol Allylalkohol.

Mit dieser Hypothese gewinnt die Umwandlung des Allylalkohols in Isopropylalkohol die einfachste Erklärung :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH\\H\end{matrix}\right\}C\Theta H}_{\text{Allylalkohol}} + H_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}C\Theta H}_{\text{Isopropylalkohol.}}$$

Die secundären Alkohole geben bei ihrer Oxydation nicht wie die primären Alkohole ein Aldehyd, sondern statt dessen ein Aceton. Ist nun der Allylalkohol ein secundärer Alkohol, und verläuft der Oxydationsprocefs normal, so folgt daraus, dafs das Acrolein nicht, wie man bisher allgemein angenommen hat, ein Aldehyd, sondern dafs es ein Aceton ist von der Zusammensetzung : $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}\right\}C\Theta$.

*) Mit dem Namen „Carbyl" belege ich das einwerthige Radical : CH, welches den zweiwerthigen Kohlenstoff mit ein Atom Wasserstoff verbunden enthält. Es ist immer mit dem dreiwerthigen „Methin", worin die Sättigungscapacität des vierwerthigen Kohlenstoffs nur zu ein Viertheil befriedigt ist.

Dem scheint freilich sein Verhältnifs zur Acrylsäure zu widersprechen. Wenn man jedoch das Vorurtheil abstreift, dafs die Acrylsäure zum Acroleïn genau in demselben Verhältnisse stehen müsse, wie die Essigsäure zu ihrem Aldehyd, so ist die Oxydation des Acroleïns (als Aceton aufgefafst) zur Acrylsäure sehr leicht und einfach zu interpretiren. Die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs trifft das Carbyl des Acroleïns. Während der Wasserstoff des Carbyls zu Hydroxyl oxydirt wird, vereinigt sich das zweiwerthige Kohlenstoffatom desselben mit dem vorhandenen Methylatom zu dem einwerthigen Vinyl, und es resultirt Vinyl-Kohlensäure, d. i. Acrylsäure :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right\}C\Theta}_{\text{Acroleïn}} + \Theta = \underbrace{(CH_2)C'[C\Theta]\Theta H}_{\text{Acrylsäure.}}$$

Diese Zusammensetzung der Acrylsäure läfst voraussehen, dafs bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Acrylsäure das Vinylradical derselben in Aethyl übergeht, und dafs sie dadurch in Propionsäure umgewandelt wird :

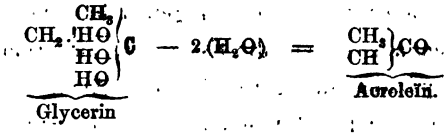
$$\underbrace{(CH_2)C'[C\Theta]\Theta H}_{\text{Acrylsäure}} + H_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}C'[C\Theta]\Theta H}_{\text{Propionsäure.}}$$

Linnemann*) hat gezeigt, dafs wässerige Acrylsäure in Berührung mit Natriumamalgam sich in Propionsäure verwandelt.

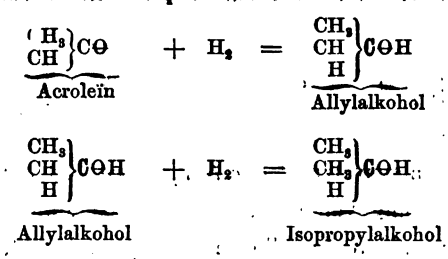
Prüft man, wie das sonstige Verhalten des Acroleïns und seine Bildungsweise aus Glycerin mit der Annahme harmonirt, dafs dasselbe ein Aceton sei, so gewinnt man schnell die Ueberzeugung, dafs dieser Hypothese daraus keine Schwierigkeit, sondern im Gegentheil die kräftigste Unterstützung erwächst. Das gilt zunächst von der Bildung des Acroleïns

*) Diese Annalen CXXV, 317.

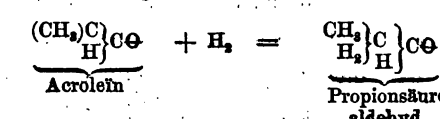
aus Glycerin durch saures schwefelsaures Kali, welcher Processs im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Ferner würde die von Linnemann*) beobachtete Umwandlung des Acroleïns durch nascirenden Wasserstoff erst in Allylalkohol und dann weiter in Isopropylalkohol (nicht normalen Propylalkohol), welcher Process mit obiger Hypothese so leicht zu interpretiren ist:



eine gezwungene und unbefriedigende Erklärung erhalten, wollte man das Acroleïn als Aldehyd der Acrylsäure auffassen und nach der Formel: $^{(CH_3)C}_{H}\}C\Theta$ zusammengesetzt betrachten. Wäre das Acroleïn wirklich dieses Aldehyd, so würde, wenn man aus dem Verhalten der Acrylsäure gegen nascirenden Wasserstoff einen Rückschluss macht, zu erwarten sein, dass ein so constituirtes Acroleïn durch nascirenden Wasserstoff in Propionsäurealdehyd umgewandelt werden müsse:



*) Diese Annalen Supplementbd. III, 257 ff.

Geuther*) hat gezeigt, dafs bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acroleïn neben dem sogenannten Acroleïnchlorid (von der Zusammensetzung : $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH\\Cl_2\end{matrix}\right\}C$) eine isomere Verbindung mit höherer Siedetemperatur (102° C.) entsteht, die nach ihm mit dem Epidichlorhydrin identisch ist, welches durch Erhitzen von Trichlorhydrin mit Kalihydrat erzeugt wird, und welches sich mit Chlorwasserstoff direct wieder zu Trichlorhydrin vereinigt.

Derselbe hat ferner dargethan, dafs dieses Trichlorhydrin unmittelbar aus Acroleïn hervorgeht, wenn bei Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor Salzsäure gegenwärtig ist.

Alle diese Thatsachen vereinigen sich zur Unterstützung der Vorstellung, dafs das Acroleïn ein Aceton von der Zusammensetzung : $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}\right\}CO$ und nicht das Aldehyd der Acrylsäure sei; so wie ferner zur Bekräftigung der oben dargelegten Hypothese über die chemische Constitution des Glycerins und seiner Derivate. Bei sorgfältigem Suchen ist mir keine Thatsache aufgestofsen, welche mit dieser Hypothese nicht gut in Einklang zu bringen wäre.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffs zu Palladium;

von *Th. Graham***).

Es ist oft auf chemische Gründe hin behauptet worden, dafs das Wasserstoffgas der Dampf eines äufserst flüchtigen

*) Zeitschrift für Chemie 1865, S. 24 ff.

**) Proceedings of the Royal Society XVII, 212.

Metalles sei. Die Idee drängt sich auf, dafs Palladium mit dem von ihm eingeschlossenen Wasserstoff einfach eine Legirung dieses flüchtigen Metalles sei, in welcher die Flüchtigkeit des einen Bestandtheils durch die Vereinigung desselben mit dem anderen vermindert ist, und welche ihr metallisches Aussehen ihren beiden Bestandtheilen gleichmäfsig verdankt. In wiefern eine solche Betrachtungsweise in den Eigenschaften der fraglichen zusammengesetzten Substanz Unterstützung findet, wird sich aus der folgenden Untersuchung der Eigenschaften des Körpers ergeben, welchem bei Annahme metallischen Characters die Benennung *Hydrogenium* zukäme.

1) *Specifisches Gewicht.* — Das specifische Gewicht des mit seinem 800- bis 900fachen Volume Wasserstoffgas beladenen Palladiums ist bemerklich vermindert; aber die Veränderung kann nicht nach der gewöhnlichen Methode des Eintauchens mit Genauigkeit bestimmt werden, wegen einer fortwährenden Entwickelung kleiner Bläschen von Wasserstoff, welche durch die Berührung mit der Flüssigkeit bewirkt zu werden scheint. Doch werden die linearen Dimensionen des Palladiums durch Beladung desselben mit Wasserstoff so beträchtlich abgeändert, dafs diese Abänderung leicht gemessen werden kann, wo sich dann das gesuchte specifische Gewicht durch Rechnung bestimmen läfst. Palladium in Drahtform wird leicht in der Art mit Wasserstoff beladen, dafs man dieses Gas in einem Galvanometer, welches verdünnte Schwefelsäure wie gewöhnlich enthält, an der Oberfläche des Metalles frei werden läfst*). Die Länge des Drahtes vor und nach der Beladung wird auf die Art bestimmt, dafs man ihm beidemal mittelst desselben Gewichtes von so mäfsiger Gröfse

*) Proceedings of the Royal Society XVI, 422; diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 284.

über einen Maſsstab spannt, daſs keine bleibende Ausdehnung bewirkt wird. Der Maſsstab war in Hunderttheile eines Zolls (engl.) getheilt, und mittelst eines Verniers konnten Tausendtheile abgelesen werden. Die Distanz zwischen zwei, auf dem Drahte nahe an den Enden desselben gekreuzt gezogenen feinen Linien wurde beobachtet.

Versuch I. — Der Draht war aus geschweifstem Palladium gezogen, und war hart und elastisch. Der Durchmesser des Drahts war 0,462^{mm}; das specifische Gewicht desselben, welches sorgfältig bestimmt wurde, betrug 12,38. Der Draht wurde an jedem Ende zu einer Schlinge gebogen, und die Marke nahe an jeder Schlinge angebracht. Die Schlingen wurden gefirnifst, so daſs die Absorption von Gas durch den Draht auf die abgemessene Länge zwischen den zwei Marken beschränkt war. Um den Draht zu spannen, wurde die eine Schlinge befestigt und an die andere eine Schnur geknüpft, welche über eine Rolle ging und mit 1,5 Kilogrm. beladen war, welches Gewicht geeignet war, den Draht gerade zu spannen, ohne ihn doch in ungehöriger Weise zu verlängern. Der Draht wurde in der Art mit Wasserstoff beladen, daſs man ihn die negative Electrode einer kleinen Bunsen'schen Batterie bilden lieſs, welche aus zwei Zellen, jede von $^1/_2$ Liter Räumlichkeit bestand. Die positive Electrode war ein dicker Platindraht, welcher nahe an dem Palladiumdraht und längs der ganzen Erstreckung des letzteren ihm parallel sich in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäfse befand. An dem Palladiumdrahte wurde also, und zwar während $1^1/_2$ Stunden, Wasserstoff aus der Flüssigkeit ausgeschieden. Es zeigte sich, daſs eine Verlängerung der Zeit die Beladung des Drahtes mit Wasserstoff nicht merklich vergröſserte. Der Draht wurde wiederum gemessen und die Verlängerung notirt. Schlieſslich wurde der Draht, mittelst eines Tuches abgetrocknet, an den Marken abgeschnitten, und der mit Gas beladene Theil

desselben in einem langen engen Glasrohr, das mittelst einer Sprengel'schen Luftpumpe ausgepumpt wurde, erhitzt. Die ganze Menge des eingeschlossen gewesenen Wasserstoffs wurde auf diese Art gesammelt und gemessen, und das Volum des Gases auf 760^{mm} Druck und 0° Temperatur reducirt.

Die ursprüngliche Länge des zu dem Versuche angewendeten Drahtes betrug 609,144^{mm}, und sein Gewicht 1,6832 Grm. Der Draht war mit seinem 936fachen Volum Wasserstoff beladen; der aufgenommene Wasserstoff mafs 128 CC., was 0,01147 Grm. entspricht. Nach vollständiger Austreibung des Gases betrug der durch directe Wägung ermittelte Gewichtsverlust 0,01164 Grm. Die Länge des mit Wasserstoff beladenen Drahtes wurde zu 618,923^{mm} bestimmt, so dafs sich die Verlängerung zu 9,779^{mm} ergiebt. Lineare Ausdehnung hatte also statt im Verhältnifs von 100 zu 101,605, und cubische, unter Annahme, dafs die Ausdehnung nach allen Richtungen gleichförmig erfolge, im Verhältnifs von 100 zu 104,908. Nimmt man an, dafs sich die beiden Metalle ohne Volumänderung vereinigt haben, so wäre die Legirung als zusammengesetzt zu betrachten

	dem Volum nach		
aus Palladium	100	o.	95,32
„ Hydrogenium	4,908	„	4,68
	104,908		100,00.

Die Ausdehnung, welcher das Palladium unterliegt, erscheint als eine enorm grofse, wenn man sie lediglich als eine Volumveränderung des Metalles betrachtet, welche durch irgend eine denkbare physikalische Kraft bewirkt werde; sie beläuft sich auf das Sechszehnfache von der Ausdehnung des Palladiums bei dem Erhitzen desselben von 0 bis 100°. Das specifische Gewicht des mit Wasserstoff beladenen Drahtes wird (wie sich berechnet) von 12,3 auf 11,79 vermindert. Ferner: wie sich 100: 4,91 verhält, so verhält sich das Vo-

lum des Palladiums, 0,1358 CC., zu dem Volum des Hydrogeniums, 0,006714 CC. Endlich findet man durch Division des Gewichtes des Hydrogeniums, 0,01147, mit dem Volum, welches ihm in der Legirung zukommt, 0,006714 CC., das specifische Gewicht des Hydrogeniums zu 1,708. Das spec. Gewicht des Hydrogeniums scheint also nach diesem ersten Versuche dem des Magnesiums, 1,743, nahe zu kommen.

Noch ist hervorzuheben, dafs die Austreibung des Wasserstoffs aus dem Draht, wie sie auch bewirkt wird, von einer aufserordentlichen Zusammenziehung des letzteren begleitet ist. Als der Wasserstoff durch mäfsiges Erhitzen ausgetrieben wurde, ging der Draht nicht nur auf seine gewöhnliche Länge zurück, sondern er verkürzte sich noch aufserdem um ebensoviel als er sich vorher verlängert hatte. Der Palladiumdraht, welcher ursprünglich 609,14^{mm} lang gewesen war und sich um 9,77^{mm} verlängert hatte, war schliefslich 599,444^{mm} lang und hatte sich also um 9,7^{mm} verkürzt. Diese Verkürzung ist eine dauernde. Das specifische Gewicht des Palladiums wurde nicht gröfser, sondern verminderte sich gleichzeitig etwas, nämlich von 12,38 zu 12,12, zum Beweise dafür, dafs sich der Palladiumdraht nur in der Richtung seiner Länge zusammenzieht. Dieses Resultat ist das entgegengesetzte zu dem, was bei dem Verlängern des Drahtes durch weiteres Ausziehen desselben statt hat. Die Verkürzung des Drahtes beruht möglicher Weise auf einer bei dem Ziehen desselben stattgehabten Wirkung, welche die Theilchen des Metalles in einem Zustand ungleicher Spannung und zwar vorzugsweise in der Richtung der Länge des Drahtes zurückliefs. Die metallischen Theilchen würden scheinbar beweglich werden und sich in dem Mafse, als der Wasserstoff entweicht, richten; und der Draht zieht sich in der Richtung seiner Länge zusammen, während er — wie aus dem ihm schliefslich zukom-

menden specifischen Gewichte hervorgeht — sich gleichzeitig nach anderen Richtungen ausdehnt.

Ein in solcher Art mit Wasserstoff beladener Draht brennt, wenn mit Magnesiapulver (um die Flamme leuchtend zu machen) gerieben, wie ein mit Wachs eingeriebener Faden, wenn er in der Flamme einer Lampe zum Glühen erhitzt wird.

Versuch II. — Ein anderer Theil desselben Palladiumdrahtes wurde in ähnlicher Weise mit Wasserstoff beladen. Die Beobachtungsresultate waren folgende:

Länge des Palladiumdrahtes	488,976^{mm}
Dieselbe, nach Beladung des Palladiums mit dem 867,15fachen Volum Gas	495,656 „
Lineare Ausdehnung	6,68 „
Lineare Ausdehnung auf 100	1,3663
Cubische Ausdehnung auf 100	4,154
Gewicht des Palladiumdrahtes	1,0667 Grm.
Volum des Palladiumdrahtes	0,08072 CC.
Volum des eingeschlossenen Gases	75,2 „
Gewicht desselben	0,00684 Grm.
Volum des Hydrogeniums	0,003601 CC.

Aus diesen Resultaten berechnet sich das specifische Gewicht des Hydrogeniums zu 1,898.

Versuch III. — Der Palladiumdraht war neu und bei dieser Gelegenheit gut ausgeglüht, bevor er mit Wasserstoff beladen wurde. Der Draht wurde an dem negativen Polende 2 Stunden lang belassen, wo er sich dann nicht mehr weiter verlängerte:

Länge des Palladiumdrahtes	556,185^{mm}
Dieselbe, nach Beladung des Palladiums mit dem 888,303 fachen Volum Wasserstoff .	563,652 „
Lineare Ausdehnung	7,467 „
Lineare Ausdehnung auf 100	1,324
Cubische Ausdehnung auf 100	4,025
Gewicht des Palladiumdrahtes	1,1675 Grm.
Volum des Palladiumdrahtes	0,0949 CC.

Volum des eingeschlossenen Gases	84,3 CC.
Gewicht desselben	0,007553 Grm.
Volum des Hydrogeniums	0,003820 CC.

Aus diesen Resultaten berechnet sich das specifische Gewicht des Hydrogeniums zu 1,977.

Für diese Discussion war die Annahme nöthig, dafs die beiden Metalle bei ihrer Vereinigung sich weder zusammenziehen noch ausdehnen, sondern ihr ursprüngliches Volum beibehalten. Dr. Matthiessen*) hat gezeigt, dafs bei der Bildung der Legirungen allgemein die Metalle annähernd ihre ursprünglichen specifischen Gewichte behalten.

Bei dem bereits beschriebenen ersten Versuch ist wahrscheinlich das Maximum der Gasabsorption durch den Draht, im Betrage von dem 935,67fachen des Volumes des Metalles, erreicht. Das Palladium läfst sich auch mit jeder kleineren Menge von Wasserstoff in der Art beladen, dafs man es nur während kürzerer Zeit dem freiwerdenden Gas ausgesetzt läfst (329 Vol. Wasserstoffgas wurden in 20 Minuten aufgenommen), und es ist damit die Möglichkeit gegeben, zu untersuchen, ob das specifische Gewicht des Hydrogeniums constant bleibt oder sich ändert, wenn der Gehalt der Legirung an Hydrogenium wechselt. In der folgenden Zusammenstellung, welche auch die drei bereits besprochenen Versuche einschliefst, sind nur die wesentlichsten Zahlen angegeben :

Volume eingeschlossenen Wasserstoffs	Lineare Ausdehnung in Millimetern von	zu	Spec. Gew. des Hydrogeniums
329	496,189	498,552	2,055
462	493,040	496,520	1,930
487	370,358	373,126	1,927
745	505,538	511,302	1,917
867	488,976	495,656	1,898
888	556,185	563,652	1,977
936	609,144	618,923	1,708.

*) Philosophical Transactions, 1860, p. 177.

Vergleicht man nur die Resultate des ersten und des letzten Versuches, so würde sich ergeben, dafs das specifische Gewicht des Hydrogeniums merklich gröfser ist, wenn der Gehalt der Palladiumlegirung an diesem Bestandtheil nur klein ist; die beiden Zahlen sind 2,055 und 1,708. Aber das Resultat des letzten Versuches ist vielleicht ein ausnahmsweise erhaltenes, und die Resultate aller anderen Versuche weisen eine beträchtliche Uebereinstimmung für das specifische Gewicht nach. Im Mittel aus allen Versuchen, mit Ausnahme des letzten, ergiebt sich das specifische Gewicht des Hydrogeniums zu 1,951 oder annähernd zu 2. Diese Uebereinstimmung spricht zu Gunsten des Verfahrens, welches für die Ableitung des specifischen Gewichtes des Hydrogeniums befolgt wurde.

Als der nämliche Palladiumdraht wiederholt mit Wasserstoff beladen und wieder davon befreit wurde, ergab sich, dafs die merkwürdige Verkürzung sich auch, und wie es scheint ohne Grenze, wiederholt. Den im Folgenden angegebenen, durch wechselnde Beladungen mit Wasserstoff bewirkten Verlängerungen entsprechend, folgten nach dem Austreiben des Wasserstoffs die angegebenen Verkürzungen :

	Verlängerung	Verkürzung
1. Versuch :	9,77^{mm}	9,70^{mm}
2. „	5,765	6,20
3. „	2,36	3,14
4. „	3,482	4,95
		23,99.

Der Palladiumdraht, welcher ursprünglich 609,144^{mm} lang war, erlitt durch viermaliges Austreiben des aufgenommenen Wasserstoffs eine dauernde Verkürzung um 23,99^{mm}, d. i. um 3,9 pC. seiner ursprünglichen Länge. Die Verkürzungen sind, wie man sieht, beträchtlicher, als die in Folge der Aufnahme von Wasserstoff vorausgegangenen Verlängerungen; nament-

lich wenn die Beladung mit Wasserstoff weniger beträchtlich ist. Mit einem anderen Theile des Palladiumdrahtes wurde durch wiederholtes Austreiben von aufgenommenem Wasserstoff die Verkürzung bis auf 15pC. von der ursprünglichen Länge des Drahtes getrieben. Das specifische Gewicht des so verkürzten Drahtes war 12,12, und es hatte also nicht Zusammenziehung des Metalles nach allen Richtungen stattgefunden. Der Draht verkürzt sich nur in seiner Längsrichtung.

Bei den vorhergehenden Versuchen wurde der Wasserstoff in der Art ausgetrieben, dafs das Palladium in einer Glasröhre mäfsiger Rothglühhitze ausgesetzt und die Röhre mittelst einer Sprengel'schen Luftpumpe evacuirt wurde; aber das Gas wurde auch noch in anderer Weise zur Ausscheidung gebracht, nämlich in der Art, dafs der Draht zur positiven Electrode gemacht und also Sauerstoff an seiner Oberfläche entwickelt wurde. Unter diesen Umständen wird ein dünnes Häutchen von Palladiumoxyd an der Oberfläche des Drahtes gebildet, aber diefs scheint auf die Austreibung und Oxydation des Wasserstoffs keinen Einflufs auszuüben. Die Länge des Drahtes war:

vor der Beladung mit Wasserstoff	443,25^{mm}	Diff.
nach der Beladung mit Wasserstoff	449,90 „	+ 6,65^{mm}
nach dem Austreiben des Wasserstoffs	437,31 „	— 5,94 „

Dafür, dafs der Draht sich verkürze, ist also die Mitwirkung hoher Temperatur nicht nöthig. Dieser Versuch bewies aufserdem noch, dafs eine reichliche Beladung mit Wasserstoff vollständig dadurch ausgetrieben werden kann, dafs man den Draht (in diesem Falle während einiger Stunden) zur positiven Electrode macht; denn der Draht gab nachher im leeren Raum erhitzt keinen Wasserstoff aus.

Gerade der Draht, welcher wiederholt mit Wasserstoff beladen worden war, wurde nun noch einmal einer möglichst

starken Beladung ausgesetzt, um feststellen zu lassen, ob nun die Verlängerung durch Aufnahme von Wasserstoff begünstigt und in Folge der vorher eingetretenen starken Verkürzung beträchtlicher sei. Doch wurde bei wiederholter Beladung des verkürzten Drahtes keine Verlängerung beobachtet, welche über die sonst statthabende besonders hinausgegangen wäre, und auch jetzt noch stand wie sonst die Verlängerung im Verhältnifs zum aufgenommenen Wasserstoff. Schliefslich war das specifische Gewicht des Drahtes = 12,18.

Der durch Erhitzen verkürzt gewordene Draht zeigt sich in einer anderen Weise noch verändert, welche eine moleculare Umwandlung anzuzeigen scheint. Wenn das Gas durch Erhitzen ausgetrieben war, so verliert das Metall allmälig an seinem Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen. Der letzterwähnte Draht wurde, nachdem er bereits sechsmal zu solchen Versuchen angewendet worden war, noch einmal zwei Stunden lang mit Wasserstoff beladen; es zeigte sich nun, dafs er nur sein 320faches, und bei einer Wiederholung des Versuches, dafs er sein 330,5faches Volum Wasserstoffgas einschlofs. Das absorbirende Vermögen des Palladiums war also auf ein Drittheil von dem Maximum, welches es in dieser Beziehung gezeigt hatte, herabgemindert worden.

Das Vermögen des verkürzten Drahtes scheint aber dadurch wieder gesteigert zu werden, dafs man mittelst eines durch ihn geleiteten electrischen Stromes seine Temperatur bis zum vollen Rothglühen erhöht. Die Absorption betrug dann das 425fache, und bei einem zweiten Versuche das 422,5fache Volum Wasserstoffgas.

Der Draht bekommt der Länge nach Risse, nimmt eine faserige Structur an und verliert an seinem Zusammenhang, wenn wiederholt absorbirter Wasserstoff aus ihm herausgetrieben wird, namentlich wenn dies durch Electrolyse in einer sauren Flüssigkeit bewirkt wird. Das Palladium wird im letz-

teren Falle bis zu einem gewissen Betrage von der Säure gelöst. Das Metall schien jedoch hierbei sein volles Absorptionsvermögen für Wasserstoff wieder zu gewinnen, denn es condensirte nun mehr als sein 900faches Volum Gas.

Es wurde noch festgestellt, welche Einwirkung einfaches Ausglühen des Palladiumdrahtes, in einer Porcellanröhre bei voller Rothglühhitze, auf die Länge desselben hat. Die Länge des Drahtes betrug 556,075^{mm} vor, und 555,875^{mm} nach dem Erhitzen, oder es wurde nur die sehr geringe Verkürzung von 0,2^{mm} angezeigt. Bei einem zweiten solchen Versuche mit einem eben so langen Stücke neuen Drahtes konnte keine merkliche Aenderung in der Länge gefunden werden. Es ist somit kein Grund vorhanden, die Verkürzung nach der Beladung mit Wasserstoff irgendwie der Einwirkung der Hitze bei dem Austreiben des Gases zuzuschreiben. Palladiumdraht wird durch solches Ausglühen in seinen physikalischen Eigenschaften nur wenig verändert, und er behält seine vorige Härte und Elasticität gröfstentheils.

2) *Festigkeit.* — Ein dem letzten ähnlicher neuer Palladiumdraht, von welchem 100^{mm} 0,1987 Grm. wogen, wurde bei zwei, mit verschiedenen Portionen des Drahtes angestellten Versuchen durch Belastung mit 10 und mit 10,17 Kilogrm. zerrissen. Zwei andere Stücke desselben Drahtes, vollständig mit Wasserstoff beladen, wurden durch Belastung mit 8,18 und mit 8,27 Kilogrm. zerrissen. Die Festigkeit des Palladiumdrahtes zu der der Legirung von Palladium und Hydrogenium verhält sich also wie 100 zu 81,29. Die Festigkeit des Palladiums wird durch die Aufnahme von Wasserstoff durch das letztere vermindert, aber nicht in einem grofsen Betrag. Es läfst sich fragen, ob wohl die noch bleibende Festigkeit mit irgend einer anderen Ansicht verträglich ist, als der, dafs der hinzugekommene Bestandtheil selbst einen

Grad von Festigkeit besitzt, wie man ihn nur bei Metallen findet.

3) *Leitungsvermögen für Electricität.* — Herr Becker, welcher mit der Ausführung von Versuchen über das Leitungsvermögen von Drähten für Electricität vertraut ist, unterwarf einen Palladiumdraht vor und nach der Beladung mit Wasserstoff der Untersuchung, unter Vergleichung desselben mit einem Neusilberdraht von gleichem Durchmesser und gleicher Länge, bei 10,5°. Das Leitungsvermögen der verschiedenen Drähte wurde, bezogen auf das des Kupfers = 100, wie folgt gefunden :

Reines Kupfer	100
Palladium	8,10
Legirung v. 80 Kupfer u. 20 Nickel . . .	6,63
Mit Wasserstoff beladenes Palladium . .	5,99.

Eine Verringerung des Leitungsvermögens wird für Legirungen im Allgemeinen beobachtet; sie beträgt für das mit Wasserstoff beladene Palladium 25 pC. Aber das Leitungsvermögen bleibt immer noch beträchtlich, und das Resultat darf als ein günstiges dafür angesehen werden, dafs man auch dem anderen Bestandtheile des Drahtes metallischen Character zuschreibe. Dr. Matthiessen bestätigt diese Resultate.

4) *Magnetismus.* — Faraday gab als Resultat aller seiner Versuche an, dafs das Palladium „schwach aber wirklich magnetisch" sei; und er stellte dieses Element an die Spitze der jetzt als paramagnetische bezeichneten Metalle. Aber der schwache Magnetismus des Palladiums erstreckte sich nicht auf die Salze desselben. Bei der Wiederholung dieser Versuche wurde ein hufeisenförmiger Electromagnet aus weichem Eisen angewendet, welcher etwa 15 Centimeter hoch war. Er konnte 60 Kilogrm. tragen, wenn er durch vier grofse Bunsen'schen Elemente angeregt wurde. Es war also hier ein inducirter Magnet von sehr mäfsiger Stärke

angewendet. Der Apparat wurde mit seinen Polen aufwärtsgerichtet aufgestellt, und jeder der Pole wurde mit einem kleinen viereckigen Stücke weichen Eisens versehen, das wie ein kleiner Ambos seitlich in eine Spitze ausging. Das zu untersuchende Palladium wurde zwischen diesen Spitzen in einem Papierbügel an drei Cocónfasern von 3 Decimeter Länge aufgehängt und das Ganze mit einer Glasglocke überdeckt. Ein Glasfaden war an das Papier befestigt und bewegte sich als ein Zeiger über einem in Grade getheilten Papierkreis an der Glashülle. Das Metall, ein längliches Stück electrolytisch ausgeschiedenen Palladiums von etwa 8^{mm} Länge und 3^{mm} Breite, war in äquatorialer Stellung (d. h. mit seinen Enden von den Polen des Electromagnets abgewendet) in Ruhe; der Magnet wurde dann durch Schliefsen des electrischen Stromes in Thätigkeit gebracht. Das Palladium zeigte eine Ablenkung von der Aequatorialrichtung um nur 10°; der Magnetismus wirkte gegen die Torsion des Seidefadens, an welchem das Metall aufgehängt war. Dasselbe Stück Palladium, mit seinem 604,6fachen Volume Wasserstoff beladen, wurde durch den Electromagnet um 48° abgelenkt und kam dann zur Ruhe. Als nachher das Gas ausgetrieben und das Palladium wiederum in äquatorialer Richtung zwischen die Pole gebracht wurde, wurde es nicht in irgend bemerkbarer Weise abgelenkt. Die Zugabe von Wasserstoff verstärkt also offenbar den geringen natürlichen Magnetismus des Palladiums. Um einige Anhaltspunkte zur Vergleichung zu haben, wurde dasselbe kleine Stück electrolytisch ausgeschiedenen Palladiums in eine Lösung von schwefelsaurem Nickel, von 1,082 spec. Gewicht, getaucht, welches bekanntlich magnetisch ist. Die Ablenkung unter dem Einflufs des Electromagnets betrug nun 35°, oder weniger als bei der Beladung des Palladiums mit Wasserstoff. Dasselbe Stück Palladium wurde dann nach dem Abwaschen mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul,

von 1,048 spec. Gewicht, getränkt, von welcher das Metall 2,3 pC. seines Gewichtes aufnahm; das Palladium ergab nun eine Ablenkung von 50°, oder fast eine eben so grofse, als wenn es mit Wasserstoff beladen war. Bei Anwendung einer concentrirteren Lösung desselben Salzes, von 1,17 spec. Gewicht, betrug die Ablenkung 90° und das Palladium stellte sich axial ein.

Palladium in Draht- oder Blättchenform zeigte bei Anwendung desselben Apparates keine Ablenkung, dessen nur mäfsige Empfindlichkeit unter diesen Umständen eher von Vortheil war; wenn das Palladium dann mit Wasserstoff beladen wurde, gab es gleichmäfsig eine merkliche Ablenkung von etwa 20°. Vorgängiges Waschen des Drahtes oder Metallblättchens mit Chlorwasserstoffsäure, um jede etwa mögliche Spur von Eisen zu entfernen, änderte Nichts an diesem Resultat. Palladium, welches aus dem Cyanid reducirt, und auch solches, das mittelst unterphosphoriger Säure ausgeschieden war, zeigte sich, in ein kleines Glasröhrchen gebracht, bei dieser Art der Prüfung nicht merklich magnetisch; aber es nahm stets einen merklichen Magnetismus an, wenn es mit Wasserstoff beladen wurde.

Hiernach ist das Hydrogenium magnetisch, welche Eigenschaft auf Metalle und Verbindungen derselben beschränkt ist. Dieser Magnetismus ist nicht wahrnehmbar an dem Wasserstoffgas, welches von Faraday sowohl als von E. Becquerel unterhin in die Liste der diamagnetischen Substanzen gesetzt wurde. Für dieses Gas wird angenommen, dafs es an dem Wendepunkte zwischen den magnetischen und den diamagnetischen Substanzen stehe. Aber der Magnetismus kann so leicht unter dem Einflusse höherer Temperatur zum Verlöschen gebracht werden, dafs der Magnetismus eines Metalles möglicherweise gänzlich verschwinden kann, wenn dasselbe geschmolzen oder in Dampfform übergeführt wird;

und letzteres scheint für den Wasserstoff in Gasform der Fall zu sein. Wie das Palladium hoch in der Reihe der paramagnetischen Metalle steht, so mufs für das Hydrogenium zugegeben werden, dafs es über diese Classe heraustritt und in der Gruppe der eigentlich magnetischen Körper, mit Eisen, Nickel, Cobalt, Chrom und Mangan, seinen Platz nimmt.

V. *Verhalten des Palladiums zum Wasserstoff bei hoher Temperatur.* — Dafs das Wasserstoffgas so leicht durch erhitztes Palladium hindurchgeht, dürfte schon das in sich fassen, dafs das letztere Element den Wasserstoff selbst bei lebhafter Glühhitze zurückhält. Das Hydrogenium mufs in der That durch Cämentation durch das Palladium hindurch wandern, und dieser Molecular-Vorgang erfordert Zeit. Die ersten Versuche, Wasserstoff in seiner Wanderung durch das rothglühende Metall aufzuhalten, wurden in der Art angestellt, dafs Wasserstoff durch eine Palladiumröhre geleitet wurde, welche aufsen von einem Vacuum umgeben war, und dafs man dann rasch Kohlensäure nachströmen und in dieser das Metall erkalten liefs. Als das Metall nachher in gewöhnlicher Weise untersucht wurde, konnte kein Wasserstoff in ihm aufgefunden werden. Die kurze Zeit, während welcher das Metall der Kohlensäure ausgesetzt gewesen war, scheint hinreichend gewesen zu sein, das Gas austreten zu lassen. Aber als Palladiumfolie in einer Wasserstoffgasflamme zum Rothglühen erhitzt und dann rasch in Wasser abgekühlt wurde, fand sich eine geringe Menge Wasserstoff in dem Metall eingeschlossen. Ein Volum Metall, welches 0,062 CC. betrug, gab 0,080 CC. Wasserstoff; oder das Volum des Gases, in der Kälte gemessen, war das 1,306 fache von dem des Metalls. Dieser Betrag an Gas würde dem drei- bis vierfachen von dem Volum des Metalls bei Rothglühhitze entsprechen. Platin schien bei gleicher Behandlung auch Wasserstoff zu ergeben; indessen war die Menge des letzteren zu klein (nur

das 0,06fache Volum von dem des Metalls), als dafs das Resultat als ein sicher festgestelltes betrachtet werden könnte. Das Durchdringen dieser Metalle durch Wasserstoff scheint also auf Absorption zu beruhen, und nicht die Annahme von irgend Etwas, wie Porosität in der Structur, nöthig zu machen.

Die gröfste Durchgangsgeschwindigkeit wurde bei dem Versuche beobachtet, bei welchem 4 Liter Wasserstoffgas in der Minute durch eine 1^{mm} dicke Palladiumplatte, auf 1 Quadratmeter berechnet, bei einer Hellroth-Glühhitze, welche nur wenig von der Schmelztemperatur des Goldes entfernt war, hindurchgingen. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich der Wasserstoff durch die Substanz des Metalles bewegt, ist also hier vier Millimeter in der Minute.

VI. *Chemische Eigenschaften.* — Auch die chemischen Eigenschaften des Hydrogeniums unterscheiden es von gewöhnlichem Wasserstoff. Die Palladiumlegirung schlägt aus einer Lösung von Quecksilberchlorid metallisches Quecksilber und Calomel ohne irgend welche Entwicklung von Wasserstoff nieder; das heifst, Hydrogenium zersetzt Quecksilberchlorid, während Wasserstoff dieses nicht thut. Hierin liegt der Grund, weshalb Herr Stanislas Meunier den in Meteoreisen eingeschlossenen Wasserstoff*) nicht entdeckte, indem er dasselbe in einer Lösung von Quecksilberchlorid auflöste; denn der Wasserstoff wird hierbei eben so wie das Eisen selbst zur Ausfällung von Quecksilber verbraucht.

*) Graham (Proceedings of the Royal Society XV, 502) hatte gefunden, dafs ein Stück aus Meteoreisen von Lenarto (in welchem nach Wehrle's Analyse 90,883 pC. Fe, 8,450 Ni, 0,665 Co und 0,002 Cu enthalten sind), vorher mit heifser Kalilösung und mit Wasser gewaschen und getrocknet, im leeren Raume bei Rothglühhitze sein 2,85faches Volum Gas ausgab, welches nach Volumen 85,68 pC. Wasserstoff, 4,46 Kohlenoxyd und 9,86 Stickstoff enthielt. *D. R.*

Hydrogenium (in seiner Legirung mit Palladium) vereinigt sich mit Chlor und mit Jod im Dunkelen, reducirt Eisenoxydsalz zu Eisenoxydulsalz, wandelt rothes Blutlaugensalz zu gelbem um, und besitzt ein beträchtliches Desoxydationsvermögen. Es scheint die active Form des Wasserstoffs zu sein, wie Ozon die des Sauerstoffs ist.

Die allgemeinen Folgerungen, welche sich aus diesen Untersuchungen zu ergeben scheinen, sind, dafs in dem mit Wasserstoff voll beladenen Palladium eine Verbindung von Palladium mit Hydrogenium annähernd nach gleichen Aequivalenten*) existirt; dafs beide Substanzen starr, metallisch und von weifser Farbe sind; dafs die Legirung etwa 20 Volume Palladium auf 1 Volum Wasserstoff enthält, und dafs das specifische Gewicht des Palladiums ungefähr = 2 ist, etwas gröfser als das des Magnesiums, mit welchem das Hydrogenium vermuthlich eine gewisse Aehnlichkeit hat; dafs das Hydrogenium einen gewissen Grad von Festigkeit und ein Leitungsvermögen für Electricität wie ein Metall besitzt; und schliefslich, dafs das Hydrogenium eine Stelle unter den magnetischen Metallen einnimmt. Die letztere Thatsache mag für das Vorkommen des Hydrogeniums in Meteoreisen, in Gesellschaft mit gewissen anderen magnetischen Elementen, von Bedeutung sein.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne an Herrn W. C. Robert meinen besten Dank für die schätzbare Mitwirkung bei dieser Untersuchung auszusprechen.

*) Proceedings of the Royal Society XVI, 425; diese Annalen Suppl.-Bd. VI, 291.

Ueber die Umwandlung des Aethylalkohols in Isopropylalkohol;

von *Eduard Linnemann.*

In einer Mittheilung, betitelt „über die Existenz des normalen Propylalkohols“ (diese Annalen CXLIX, 318), hebt R. Fittig Eingangs hervor, dafs man die Existenz des normalen Propylalkohols in neuerer Zeit deshalb angezweifelt hätte, weil bei einer Reihe von Reactionen statt des normalen Alkohols der isomere erhalten wurde.

Um die Existenz des normalen Alkohols wahrscheinlicher zu machen, sucht Fittig die Beweiskraft der oben erwähnten Reactionen, bei welchen Isopropylalkohol auftreten soll, abzuschwächen.

Wenn ich mich den Erwägungen, welche Fittig betreffs der Umwandlung von Acrolein in Isopropylalkohol anstellt, auch durchaus nicht verschliefsen will, so glaube ich doch seinem Urtheile betreffs der Umwandlung von Aethylalkohol in Isopropylalkohol, gestützt auf die thatsächliche Mittheilung der im CXLIV. Band dieser Annalen, Seite 137 erschienenen Abhandlung, widersprechen zu müssen.

Fittig sagt S. 320 der oben erwähnten Mittheilung: „so wird man fast zu der Vermuthung geführt, dafs auch der (aus Aethylalkohol gewonnene Iso-) Propylalkohol seinen niedrigeren Siedepunkt, und seine Fähigkeit, bei der Oxydation Essigsäure zu liefern, nur einer Beimengung von Aethylalkohol verdankte.“

Er ist somit der Ansicht, der von Siersch beschriebene Isopropylalkohol sei ein Gemenge von Aethylalkohol und normalem Propylalkohol gewesen.

Ich glaube, dafs bei einer gründlichen vorurtheilsfreien Lectüre der Siersch'schen Arbeit diese Ansicht nicht Platz greifen kann.

Die Quantitäten der Substanzen, mit welchen gearbeitet wird, sind hinreichend, um bei wiederholten Destillationen Gemenge anzeigen zu können, und dennoch ergiebt sich Nichts der Art, sondern Siedepunkte wie Analysen stimmen nur auf Isopropylderivate. Seite 143 der Siersch'schen Arbeit steht: „Mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt lieferte dann dieser Alkohol, wie zu erwarten war, neben *etwas* Essigsäure und Kohlensäure *nur* Aceton".

Keine Spur von Aldehyd trat dabei auf und doch hätte ein Gemenge von Aethyl- und normalem Propylalkohol nur Acet- und Propionaldehyd, oder Essig- und Propionsäure liefern sollen, aber „*kein Aceton.*"

Das Aceton war als Hauptproduct der Oxydation des Alkohols erhalten worden, und nicht etwa nur am „Geruch" erkannt, sondern in vollkommen reinem Zustande abgeschieden worden, seine Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron dargestellt, und sein Siedepunkt konnte mit Genauigkeit festgestellt werden.

Obgleich ich die einzelnen Operationen der Arbeit genau überwacht habe und mir die Einzelnheiten noch recht wohl erinnerlich sind, so glaube ich doch hier hervorheben zu sollen, dafs ich bei einer erneuerten Prüfung der vorhandenen Präparate, des Alkohols, des daraus erhaltenen Acetons und des Jodürs nur alle Angaben von Siersch von Neuem bestätigen konnte, und namentlich das Verhalten des Alkohols bei der Oxydation keinen Zweifel an der Richtigkeit der Angaben von Siersch zuläfst.

Woher sollte nun das Aceton stammen, wenn ein Gemenge von Aethyl- und normalem Propylalkohol vorläge?

Dafs letzterer Alkohol auch nicht einmal in untergeordneteren Mengen auftritt, weist die Untersuchung der höher siedenden Antheile des rohen Alkohols nach, und mufs der Isopropylalkohol als das einzige Endproduct der Umwandlung von Aethylalkohol in Propylalkohol angesehen werden.

Die oben berührten Aeufserungen Fittig's müssen demnach als eine keineswegs zutreffende Kritik der Siersch'schen Arbeit zurückgewiesen werden, und wäre eine Wiederholung derselben gewifs werthvoller gewesen.

Betreffs der Bemerkung Fittig's S. 319: „Seitdem das Isopropylamin von Gautier dargestellt worden ist, unterliegt es keinem Zweifel mehr, dafs das von Mendius zuerst aus Propionitril erhaltene Propylamin ein Derivat des normalen Alkohols ist" darf wohl die Priorität der Entdeckung dieser Substanz sowohl, als auch gerade des Nachweises, dafs sich dieser Körper vom Isoalkohol ableitet, für Siersch in Anspruch genommen werden, denn seine in diesen Annalen erschienene Mittheilung datirt, obgleich früher erlangt, vom 1. Juli 1868, während Gautier's Resultate vom 5. October 1868 datiren.

Lemberg, den 3. April 1869.

Ueber die Oxydation der Kohlenwasserstoffe;

von *M. Berthelot**).

Ich habe gefunden, dafs mehrere Kohlenwasserstoffe unmittelbar und ohne Verlust an Kohlenstoff in der Art oxydirt werden können, dafs sie neutrale Körper, wie Aldehyde und verwandte Substanzen, liefern. Diese Oxydation hat statt bei der ersten Einwirkung einer Lösung von krystallisirter Chromsäure in einer kleinen Menge Wasser.

Das reine und *von Aetherdampf freie* **) Aethylen wird durch dieses Reagens bei 120° langsam und unter Bildung von Aldehyd angegriffen:

$$C_4H_4 + O_2 = C_4H_4O_2.$$

Bei mehrstündiger Berührung bei 100°, oder bei mehrtägiger Berührung in der Kälte, findet keine bemerkbare Einwirkung statt.

Das reine Propylen oxydirt sich viel leichter, und fast schon von der gewöhnlichen Temperatur an. Mehrstündige Berührung genügt dafür, eine grofse Menge Aceton sich bilden zu lassen:

$$C_6H_6 + O_2 = C_6H_6O_2.$$

Die Reaction ist ähnlich der von mir schon für das Propylenhydrat beobachteten.

Das Amylen wird schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig und unter Bildung complicirter Producte angegriffen, welche ohne Zweifel von der Zerstörung eines Acetons $C_{10}H_{10}O_2$ sich ableiten, das man durch Mäfsigung der Reaction erhalten würde.

* Compt. rend. LXVIII, 334

**) Man beseitigt diesen Dampf durch wiederholtes Waschen mit concentrirter Schwefelsäure.

Das Acetylen wird in der Kälte oxydirt, unter Entwickelung von Wärme und Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure.

Das krystallisirte Camphen kann mittelst reiner Chromsäure leicht zu Campher umgewandelt werden :

$$C_{20}H_{16} + O_2 = C_{20}H_{16}O_2,$$

leichter selbst, als mittelst Platinschwarz.

Ich will zum Schlusse noch bemerken, dafs die oxydirende Wirkung der reinen Chromsäure und die eines Gemisches von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure sich nicht ganz gleich sind; im letzteren Falle übt nämlich auch der eigenthümliche Einfluſs der Schwefelsäure und die durch die Bildung der schwefelsauren Salze von Chrom und von Kali entwickelte Wärme Wirkung aus.

Ueber ein Homologes des Borneocamphers;

von *H. Gal* *).

Das Patchouliöl scheidet, wenn man es für sich stehen läfst, bald einen krystallisirten Körper aus. Die Umstände, welche diese Ausscheidung von Krystallen begünstigen oder verzögern, sind nur wenig bekannt; ich konnte indessen bemerken, dafs das Entwässern des flüchtigen Oels, mittelst geschmolzenen Chlorcalciums, die Bildung dieser festen Substanz beträchtlich erleichtert.

Dieser Körper ist den Parfumeurs unter der Bezeichnung *Patchoulicampher* schon lange bekannt. So will ich

*) Compt. rend. LXVIII, 406.

ihn auch in dieser Mittheilung nennen, denn nach der Analyse und der Dampfdichte desselben ist er als ein Homologes des Borneocamphers zu betrachten, mit der Formel $C_{30}H_{28}O_2$. Im Mittel aus mehreren Analysen wurden nämlich für diese Verbindung 80,1 pC. C und 12,6 pC. H gefunden, während sich nach der angegebenen Formel 80,3 pC. C und 12,5 pC. H berechnen. Die Dampfdichte dieser Substanz, bestimmt bei 324°, wurde = 8,00 gefunden; nach der angegebenen Formel würde sie sich zu 7,85 berechnen.

Der Patchoulicampher ist ein fester, zwischen 54 und 55° schmelzender Körper, welcher regelmäfsig bei 296° siedet; sein specif. Gewicht, bei 4,5° bestimmt, wurde = 1,051 gefunden.

Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, aber er löst sich in sehr grofser Menge in Alkohol und in Aether. Er scheidet sich bei langsamem Verdunsten dieser Lösungen in, manchmal sehr grofsen und sehr regelmäfsig ausgebildeten Krystallen aus, welche dem hexagonalen System angehören; sie werden im Allgemeinen durch hexagonale Prismen gebildet, welche in sechsflächige Pyramiden endigen. Diese Substanz ist, entgegen dem was man für den Borneocampher beobachtet, mit einem Rotationsvermögen nach Links begabt; 1 Grm. dieses Körpers, in 5,3 CC. absoluten Alkohols gelöst, so dafs die Flüssigkeitssäule 0,05^m lang war, drehte einen polarisirten Lichtstrahl um 9,1° nach Links.

Destillirt man diese neue Verbindung über Chlorzink, so erhält man eine zwischen 248 und 252° siedende Flüssigkeit. Diese Substanz ist, wie sich erwarten liefs, ein Kohlenwasserstoff, welcher durch Austreten der Elemente des Wassers aus dem Campher entstanden ist. Seine Zusammensetzung ist, wie diefs auch die Analyse bewiesen hat, durch die Formel $C_{30}H_{26}$ auszudrücken. Diese Formel konnte nicht durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt werden,

denn die Substanz verändert sich, wenn sie um einige Grade über ihren Siedepunkt erhitzt wird, und scheint sich zu Polymeren umzuwandeln.

Man sieht ein, dafs dieses neue Product der Ausgangspunkt für eine ganze Reihe von Verbindungen sein könnte, und dafs es namentlich fähig sein dürfte, durch Oxydation eine, dem Campher der Laurineen homologe Substanz zu liefern.

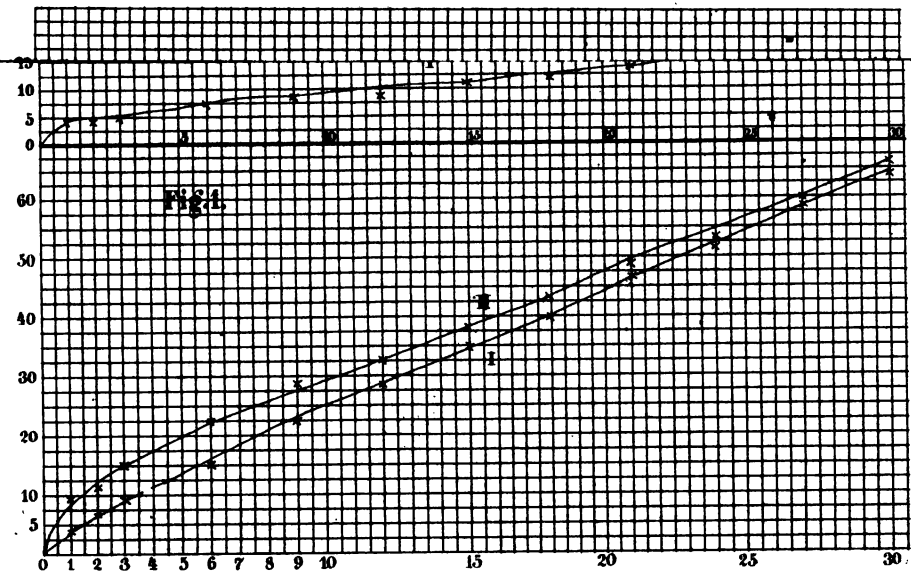
Bei allem Interesse, welches die weitere Untersuchung dieses Körpers bietet, habe ich sie doch nicht verfolgen können, da die Quantität, welche mir Hr. Boyveau zur Verfügung gestellt hat, dafür nicht hinreichend war.

Die Frage lag nahe, welche Beziehung zwischen diesem Campher und dem Patchouliöle selbst, in welchem er sich bildet, bestehe. Dieses flüchtige Oel geht nun bei der Destillation fast vollständig zwischen 282 und 294° über. Die Analyse dieser Portion hat ergeben, dafs dieselbe eben so zusammengesetzt ist, wie der Campher; bei Einwirkung von Chlorzink liefs sie den nämlichen Kohlenwasserstoff entstehen, und nach diesen Thatsachen ist man berechtigt, beide Substanzen als isomere zu betrachten. Eben so wie der Campher, welcher aus ihm sich absetzt, besitzt auch das Oel die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes nach Links abzulenken, doch in viel geringerem Grade; unter ganz denselben Bedingungen, wie sie oben angegeben wurden, beträgt der Ablenkungswinkel nur etwa 3°.

Da der Patchoulicampher gar keinen Handelswerth besitzt, so würde es ein gewisses Interesse bieten, seine Bildung aus dem flüchtigen Oele, welches ziemlich theuer ist, verhindern zu können. Aber da die Bildung des Camphers nur auf einer moleculären Umlagerung beruht, so läfst sich ihr nicht wohl entgegenwirken. Doch glaube ich, wie bereits im Anfange dieser Mittheilung bemerkt wurde, dafs die Anwesenheit einer gewissen Menge Wasser in dem flüchtigen Oele diese isomere Umwandlung nicht nur verzögern, sondern selbst verhindern kann.

Ausgegeben am 5. Juni 1869.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.



ESCHEBACH & SCHAEFER, LEIPZIG.